KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER — MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF — FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 162 | Februar 1959 | Heft 2

INHALT

Originalarbeiten

From the Physics Department, Indian Institute of Science, Bangalore-3 (India)
Rajagopal, E. S., Statistical Theory of Particle Size Distributions in Emulsions and Suspensions (with 4 figures and 1 table) 85

From the University of Granada (Spain) and Rothamsted Experimental Station, Harpenden (England)
MacEwan, Douglas M. C. and *A. Ruiz Amil*, Fourier Transform Methods for Studying X-Ray Scattering from Lamellar Systems. III. Some Calculated Diffraction Effects of Practical Importance in Clay Mineral Studies (with 14 figures and 3 tables) 93

From the Institute of Engineering Research University of California, Berkeley 4, California (USA)
Akobjanoff, Lev and *Everett D. Howe*, Distribution, Shape and Size of Pores in Capillary ultra Filters (with 7 figures in 17 details and 8 tables) 100

Aus dem Laboratorium für Kolloidchemie des Chemischen Instituts der Rumänischen Akademie Bukarest (Rumänien)
Angelescu, E. und *Y. Davidescu*, Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme Seifen-Kresol-Wasser. IX. Oberflächenspannung der kresolierten Seifenlösungen in Gegenwart von freien Fettsäuren (mit 4 Abbildungen und 3 Tabellen) 110

From the Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)
Bose, A. N. and *Virendra K. Dixit*, The Effect of Organic Additives on the Surface Tension of the System: Water-Sodium Laurate and Butanol-1 (with 2 tables) 114

From the Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)
Bose, A. N. and *Virendra K. Dixit*, A Study of Refractive-Index of Non-Aqueous Solutions of Magnesium-Caprate and Laurate (with 2 tables) 116

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 55 Abbildungen in 75 Einzeldarstellungen und 27 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

UNIVERSITY OF MICHIGAN LIBRARY APR 6 1959

INHALT (Fortsetzung)

Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Liège, Liège, (Belgique)
Oth, Jean F. M., Etudes sur les fibres naturelles et de synthèse. I. Description d'un appareil pour l'étude des propriétés mécaniques des fibres naturelles et de synthèse (avec 7 figures) 118

Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Liège, Liège, (Belgique)
Oth, Jean F. M., Etudes sur les fibres naturelles et de synthèse. II. Propriétés des fibres de collagène: Etude de la rétraction des tendons de queue de rat à l'état sec et en présence d'un excès d'eau. Longeur, gonflement et propriétés mécaniques des tendons en présence d'eau en dessous et au-dessus de la température de rétraction (avec 12 figures en 14 détails et 1 tableau) 124

Aus dem chemischen Laboratorium der Osaka-Universität Osaka (Japan)
Sata, Naoyasu, Yukio Harisaki und *Atuko Tunoda*, Die Untersuchung der Emulsionen durch die Hochdruck-Spritzmethode (mit 4 Abbildungen in 5 Einzeldarstellungen und 5 Tabellen) 134

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz
Falkai, B. v. und *H. A. Stuart*, Zur Kristallisation von isotaktischen, Polypropylen (mit 2 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen) 138

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut Darmstadt
Lampe, G. R., 13,8 μ-Dublett von orientierten Schichten aus CH_2-Kettenmolekeln (mit 1 Abbildung) 140

Patentberichte

Waeser, Bruno (Elmshorn), Additive auf dem Mineralölgebiet 141

Referate 149

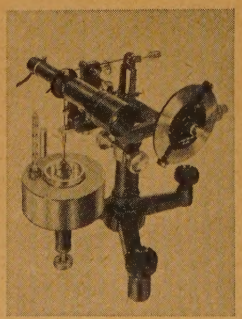
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Marburger Diskussionstagungen

Herausgegeben von
Prof. Dr. F. H. Müller – Marburg/Lahn

Band 1: **Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen**

1. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 16.–17. 5. 1950 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120)*

IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. Vergriffen

Band 2: **Das Relaxationsverhalten der Materie**

2. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 2.–4. 10. 1953 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)*

IV, 224 Seiten mit 122 Abb. 1953. Kart. DM 24,—

Band 3: **Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte**

3. Diskussionstagung gehalten zu Bad Nauheim vom 22.–23. 4. 1958 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift)*

Etwa IV, 160 Seiten mit 99 Abb. 1959. Kart. ca. DM 24,—

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt

Diesem Heft liegt ein Prospekt des **Dr. Dietrich Steinkopff Verlages**, Darmstadt, bei. Wir bitten um Beachtung.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 162 | Februar 1959 | Heft 2

From the Physics Department, Indian Institute of Science, Bangalore-3 (India)

Statistical Theory of Particle Size Distributions in Emulsions and Suspensions

By E. S. Rajagopal

With 4 figures and 1 table

(Received December 12, 1958)

1. Introduction

One of the central problems in the study of emulsions and suspensions is the distribution of the sizes of the particles. Practically all the measurements made on emulsions, like the viscosity (1) turbidity, etc., are affected to some extent or other by the sizes of the particles and their distribution. Though considerable data are available experimentally, a fundamental theoretical investigation on this subject has not been made so far.

A large number of empirical distributions based on the experimental observations have been given, the better known ones being those of *Hatch* and *Choate*, *Rosin* and *Rammler*, *Rossi*, *Roller*, *Nukiyama* and *Tanawasa* and others. These and other such equations have been reviewed in detail by *Dallavalle* (2), *Jellinek* (3), *Mugele* and *Evans* (4), *Cadle* (5) and by *Schwarz* and *Bezemer* (6). Many of the equations are of limited applicability and practically none of them has any sound theoretical basis. This unsatisfactory nature of the theory of particle size distributions has severely handicapped all progress in the study of emulsions.

A very satisfactory foundation can be given to the problem of particle size distributions starting from the Stochastic Theory. Indeed, the application of statistical methods immediately suggests itself when one realises that for example, 1 cc of a 1% emulsion with an average diameter of the particles of 5 μ contains a hundred million particles. In fact *Rossi* (7), *Dobrowski* (8), *Troesch* (9) (also 4 and 6) and others attempted to apply statistical theory to this problem.

But their considerations are quite inadequate and the models chosen by them do not have much similarity to the actual processes taking place in emulsion formation. A more satisfactory but not rigorous attempt was made by the author (10), using the ideas of *Lienau* (11), *Kolmogoroff* (12), *Epstein* (13), *Kottler* (14) and others, to derive the logarithmiconormal equation for the particle size distribution. The present strict theory supersedes this formulation.

The application of the statistical theory requires a complete randomness of the process. Now emulsification takes place as a result of the violent break-up of the interface between the two bulk liquids and since this is turbulent, a full randomness is automatically introduced [*Taylor* (15), *Batchelor* and *Davies* (16)]. In colloid mills, etc., where the liquids are tumultuously churned, this is obvious. Even in ultrasonic emulsification, where the interface appears smooth macroscopically, the presence of cavitation and pumping action [*Sollner* (17)] destroys the microscopic regularity and the turbulence is akin to that envisaged in the theory of cavitation [*Eisenberg* (18)]. Further *Clay* (19) and others have studied the process of emulsification under turbulence and have shown that the particles are formed and destroyed in a haphazard way without any dependence on the size or the history of the particles. Thus the catastrophic eruptions of the interfaces and the violent collisions among the dispersed particles among themselves and with the interface can be considered to be a random process, to which the laws of the probability theory can be applied.

In order to apply the statistical theory, one must choose a model for the process. Without loss of generality, one may assume that the emulsification can be visualised as a break-up of the large particles (bulk phases included) and as a rearrangement of the sizes*) of the broken-up particles. One examines how the distribution of sizes varies from one interval of time t to the next interval of time $(t + 1)$. During an interval of time random changes take place in the distribution functions and the combined effect of a large number of such changes will yield the observed particle size distribution.

*) 'size' may mean radius, diameter, area, volume, etc. and the distribution still remains log-normal, though the parameters of the distribution may be altered.

The mathematical basis for the theoretical distribution is the Central Limit Theorem of the Probability Theory [*Cramer* (20), *Doob* (21)] which shows that a random variable, which is the resultant of a large number of random events, will have a normal distribution, subject to some general conditions. So the essential physical basis of the argument is to show that the final particle size is the resultant of a large number of random events, which obey some general restrictions.

In § 2, a rigorous statistical theory is developed, specifying especially the physical ideas involved, in the process. This leads to the logarithmiconormal distribution. A more general discussion of the problem (§ 3) is followed in § 4 by a short account of the important properties of the log-normal distribution and in § 5 by a careful discussion of the statistical analysis of the experimental observations in fitting a log-normal equation to them. An illustrative example is given to explain the calculations in detail.

2. Emulsification as a Markoff Process

Let $N(r, t)$ denote the number of particles of size $x \leq r$ and let $N(t)$ denote the total number of particles of all sizes in the time interval $t = 0, 1, 2, \ldots t, \ldots$ The corresponding mathematical expectations will be denoted by $\overline{N}(r, t)$ and $\overline{N}(t)$. It will be shown that $T(x, t) = \frac{N(e^x, t)}{N(t)}$ tends for $t \to \infty$ to a normal distribution. Since $T(x, t)$ is nothing but the distribution function of e^x, the statement is equivalent to proving that the size of the particle x itself has a logarithmiconormal distribution.

In the process of emulsification, each particle will change into one or more daughter particles of various sizes. The ratio of the size of the (or one of the) daughter particle to the size of the parent particle will obviously depend, among other things, upon sizes of the other particles with which the original particle collides, the energy of the collision, etc. But averaging over all such parameters, let $P(k)$ be the mathematical expectation of the total number of daughter particles of size $x \leq kr$ formed in any interval of time t from a parent particle of size r. k will have a range of values $0 < k < \infty$ and $P(k)$ is a monotonically non-decreasing function of k. One assumes that

(a) $P(k)$ is > 1 and has an upper bound π, that is

$$1 < P(k) \leq \pi \text{ for all } 0 < k < \infty \qquad [1]$$

(b) $P(k)$ is expressible in the form

$$P(k) = \pi\, Q(\ln k) \qquad [2]$$

(c)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\theta|^3\, d\,Q(\theta) \text{ exists} < \infty \qquad [3]$$

and (d) $P(k)$ is almost independent of the absolute size of the particle and the interval of time.

It is seen that the assumption (a) implies that only a finite number of daughter particles can be produced from each parent particle in any interval of time. Further we can choose the arbitrary interval of time of such a length that each particle has changed at least once, and so this assumption does not introduce any physical restriction. The function $Q(\theta)$ is introduced through Eq. [2]. Strictly (b) is not an assumption at all, since, with $k > 0$, such a transformation is always allowed. The condition (c) expresses the fact that the probability of getting a very big (or a very small) daughter particle is quite small. Eq. [3] is equivalent to (e. g. [20] p. 71)

$$\left.\begin{aligned} \pi - Q(\theta) &\to 0\left(\frac{1}{\theta^{3+\delta}}\right) \quad \text{as } \theta \to \infty \\ Q(\theta) &\to 0\left(\frac{1}{|\theta|^{3+\delta}}\right) \quad \text{as } \theta \to -\infty;\ \delta > 0 \end{aligned}\right\} \qquad [4]$$

where the usual notation to show the order of magnitude is used. Assumption (*d*) is made to keep the problem tractable and in § 3, this condition is partly relaxed. The physical justification of this restriction lies in the turbulent nature of the emulsifiaction process. In ordinary "slow" collisions between the liquid particles the energy of the collision is small and the two particles coalesce executing the characteristic vibrations of the coalesced droplet (22) and then sometimes split up. This process is dependent on the size of the particles. But in emulsification, one is concerned with the "fast" collisions where the energy of collision is so large that the particles collide and get shattered into fragments. The phenomena are of the type discussed by *Lewis* (23), and this process has little to do with the absolute size of the particles. The serious condition in all the assumptions is the fact that $P(k)$ is independent of the time interval t. Since the number of particles changes with t, it is natural to suppose that $P(k)$, which is averaged over all the particles, will vary with t. The change of the particle size distribution has no effect on $P(k)$ since $P(k)$ is almost independent of the size of

the particle. It is shown in § 3 that the time dependence of $P(k)$ does not produce any change in the final result.

Let $N(r, 0)$ and $N(0)$ be the arbitrary initial distribution in the 0th interval of time. A particle on an average gives rise to π particles in an interval of time and so the expectation of the number of the particles in the 1st interval is $\bar{N}(1) = \bar{N}(0) \cdot \pi$, and in a similar way

$$\bar{N}(t) = \pi^t \bar{N}(0) . \qquad [5]$$

Hence

$$T(x, t) = \frac{N(ex, t)}{N(t)} = \frac{\bar{N}(ex, t)}{\bar{N}(t)} = \frac{\bar{N}(ex, t)}{\pi^t \bar{N}(0)} . \qquad [6]$$

Now consider the formation of the particles of size $x \leq r$ in the $(t + 1)$ interval from all the particles in the previous interval of time. This is

$$\bar{N}(r, t+1) = \int_{k=0}^{\infty} \bar{N}\left(\frac{r}{k}, t\right) d\,P(k)$$

$$\bar{N}(ex, t+1) = \int_{e^k=0}^{\infty} \bar{N}(ex-k, t)\, d\,P(ek)$$

$$= \pi \int_{\theta=-\infty}^{\infty} \bar{N}(ex-\theta, t)\, d\,Q(\theta)$$

by introducing the Q function of Eq. [2]. Now on using Eq. [6] one has

$$T(x, t+1) = \int_{-\infty}^{+\infty} T(x-\theta, t)\, d\,Q(\theta) . \qquad [7]$$

The integral obviously exists since $T(x, t)$ is bounded (0, 1) and $\int_{-\infty}^{+\infty} d\,Q(\theta)$ exists in view of Eq. [4]. This establishes the *Markoff* chain.

Eq. [3] is a sufficient condition for the application of the *Liapounoff* form of the Central Limit Theorem to the *Markoff* chain (21). It follows from the theorem that whatever be the initial distribution

$$\lim_{t\to\infty} T(x, t) \to \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{x} e^{-\mu^2/2\sigma^2}\, d\,\mu \qquad [8]$$

uniformly in x. This proves the statement made in the beginning of § 2.

3. General Stochastic Model for Emulsification

Under the general conditions of the emulsification process discussed in § 2, assume that $g_t(k_t)$ is the probability of getting a daughter particle of size $r \cdot k_t$ in the step $t \to (t + 1)$ from a parent particle of size r in the t^{th} interval. Thus $g_t(k_t)$ depends upon the time interval t, thereby avoiding the stringent condition (d) of § 2. As usual the ratio k_t of the size of the daughter to that of the parent in the $t \to t + 1$ step is considered as an independent random variable with a distribution function $G_t(k_t \leq \eta) = G_t(\eta)$. Further let $f_t(\xi)$ be the frequency function of the size x_t of the particle in the t^{th} interval and $F_t(x_t \leq \xi) = F_t(\xi)$ is the corresponding distribution function. The sizes x_t are also to be considered as independent random variables.

Now $f_{t-1}(\xi/\eta)\, d\,(\xi/\eta)\, g_{t-1}(\eta)\, d\,\eta$ is the probability of getting a particle of size $(\xi/\eta) \cdot \eta = \xi$ in the t^{th} interval of time from a parent particle of size ξ/η in the $(t - 1)th$ interval. Hence the probability that the size of the particle $x_t \leq \xi$ in the t^{th} step is

$$F_t(x_t \leq \xi) = \int_{\eta=0}^{\infty} \int_{0}^{\xi/\eta} f_{t-1}(\xi/\eta)\, d\,(\xi/\eta)\, g_{t-1}(\eta)\, d\,\eta$$

$$= \int_{0}^{\infty} F_{t-1}(\xi/\eta)\, d\,G_{t-1}(\eta) . \qquad [9]$$

One now introduces the corresponding functions for the logarithms of the variables, in order to reduce the *Stieltje*'s integrals to a known form. One has

$$f_t(x_t) = \varphi_t(\ln x_t) \qquad \Phi_t(\xi) = \Phi_t(\ln x_t \leq \xi)$$

$$g_t(x) = \gamma_t(\ln k_t) \qquad \Gamma_t(\eta) = \Gamma_t(\ln k_t \leq \eta)$$

and then Eq. [9] becomes

$$\Phi_t(\ln x_t \leq \xi) = \int_{\eta=-\infty}^{\infty} \Phi_{t-1}(\xi - \eta)\, d\,\Gamma_{t-1}(\eta) . \qquad [10]$$

By the Convolution Theorem [*Uspensky* (24)], the right side of Eq. (10) is the distribution function of a random variable $(\ln x_{t-1} + \ln k_{t-1})$ where $\ln x_{t-1}$ has the d. f. $\Phi_{t-1}(\xi)$ and $\ln k_{t-1}$ has the d. f. $\Gamma_{t-1}(\eta)$. So one can put

$$\ln x_t = \ln x_{t-1} + \ln k_{t-1} = \ln x_0 + \sum_{t=0}^{t-1} \ln k_t . \qquad [11]$$

From the physical nature of the problem as discussed above, the conditions for the applicability of the Convolution Theorem are satisfied.

One can as before assume that the second moments

$$\sigma_{x_0}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\ln x_0)^2\, d\,\Phi_0(\ln x_0)$$

$$\sigma_{k_t}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\ln k_t)^2\, d\,\Gamma_t(\ln k_t)$$

and the third moments

$$P_{x_0}^3 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\ln x_0)^3 \, d\,\Phi_0 (\ln x_0)$$

$$P_{k_t}^3 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\ln k_t)^3 \, d\,\Gamma_t (\ln k_t)$$

all exist $\leq K < \infty$. The physical meaning of this statement is exactly similar to that of Eq. [3, 4], viz., a low probability of the presence and formation of very large and very small particles. Further since $(\ln x_0)$ etc. occur as squares in the σ's and since $\varphi(\ln x_0)$ and $\gamma_t(\ln k_t)$ are positive, it is evident that the σ's are all positive. For non-triviality let at least one of these second moments be $\geq \varepsilon > 0$.

Then

$$P^3 = P_{x_0}^3 + \sum_0^{t-1} P_{k_t}^3 \leq t\,K \quad (K < \infty)$$

$$\sigma^2 = \sigma_{x_0}^2 + \sum_0^{t-1} \sigma_{k_t}^2 \geq t\,\varepsilon \qquad (\varepsilon > 0)$$

$$\lim_{t \to \infty} \frac{P}{\sigma} \leq (k^{1/3}/\varepsilon^{1/2}) \cdot 1/t^{1/6} = 0\,. \qquad [12]$$

Eq. [12] is the *Liapounoff* condition [(20) p. 215], for the applicability of the Central Limit Theorem to the sum of the random variables Eq. [11]. By the theorem, it follows that $\ln x_t$ which is the sum of a large number of random variables, which satisfy the specified condition, has a normal distribution as $t \to \infty$. This establishes that the sizes of the particles follow a logarithmiconormal distribution.

4. Properties of log-normal Distribution

The standard form of log-normal frequency distribution, can be taken as [*Hald* (25)].

$$f(x)\,dx = \frac{dx}{x\,\sigma\,\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln x - \ln \xi)^2}{2\,\sigma^2}\right]. \qquad [13]$$

It was found, by *Loveland*, *Drinker*, *Hatch* and *Choate* and others [(14) p. 350], some thirty years ago, that if the logarithms of the sizes are plotted, the resulting frequency function was nearly the normal frequency distribution. But their algebraic specification of the equation, used subsequently by several authors (2), (5) does not lend itself to a full exploitation of the extensive theory of the normal distribution. The log-normal equation was derived for the special case of the breakage of particles in grinding*), sieving etc. by *Kolmogoroff* (12) who gave the first rigorous discussion of the process as a *Markoff* chain just as in § 2. Later *Epstein* (13) obtained the same result by a procedure similar to that in § 3. Both *Epstein* and *Kottler* (14) have discussed the derivations based on quasi-theoretical methods.

The log-normal frequency function is a unimodal, positively skewed, leptokurtic function. The form of the curves for some usual values of ξ and σ are exhibited in fig. 1, to show the wide variations in the shape.

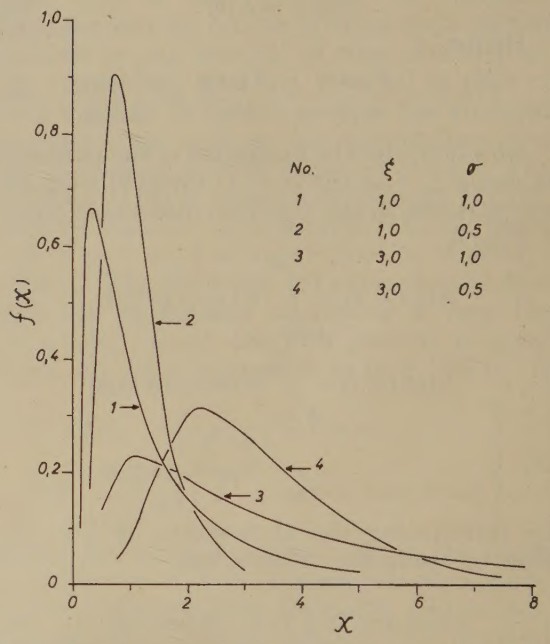


Fig. 1. The log-normal frequency function for various values of the parameters: (1) $\xi = 1.0$; $\sigma = 1.0$. (2) $\xi = 1.0$; $\sigma = 0.5$. (3) $\xi = 3.0$; $\sigma = 1.0$. (4) $\xi = 3.0$; $\sigma = 0.5$

It may be noted that for small σ, the curves become peaked and the most probable value (mode) shifts to the right and approaches the ξ value. The various moments of the log-normal distribution, which are needed, are readily evaluated as

$$\langle x^n \rangle_{Av} = \int_0^\infty x^n f(x)\,dx = \xi^n \exp(n^2\,\sigma^2/2)\,. \qquad [14]$$

The mode

$$a_m = \xi \exp(-\sigma^2)\,. \qquad [15]$$

The substitution

$$u = (\ln x - \ln \xi)/\sigma \qquad [16]$$

carries over the frequency function

$$f(x)\,dx \qquad [13]$$

into

$$g(u)\,du = \frac{du}{\sqrt{2\pi}} \exp(-u^2/2) \qquad [17]$$

which is the standard form of the normal distribution. This shows that $\ln \xi$ is the

*) Note added in proof: In this connection, the work of *Theimer* [Kolloid-Z. **133**, 45 1953)] and of *Brenner* and *Vidmajer* [Kolloid-Z. **143**, 154 (1955)] is of great interest.

mean of the distribution of $\ln x$ and that σ^2 is the variance of the distribution.

If one forms the cumulative probability, viz., the probability that the size of a particle is $\leq x_0$, one has, from Eq. [13]

$$F_{0} = F(x \leq x_0) = \int_0^{x_0} f(x)\, dx\,. \qquad [18]$$

This F_0 is a number ≤ 1 (expressed also as a percentage) and can be connected to the fractile y_0 of the normal distribution which is defined through the equation

$$\int_{-\infty}^{y_0} g(u)\, du = F_0\,.$$

The values of y_0 corresponding to the values of F_0 can be obtained from the tables of probability integrals [for example, (26), (27), (28)]. Now the substitution Eq. [16] immediately connects the fractile y_0 to the upper class limit x_0, through the relation

$$y_0 = (\ln x_0 - \ln \xi)/\sigma \qquad [19]$$

which incidentally offers a method of extracting the values of ξ and σ from the experimental observations.

5. Fitting the log-normal Curve to the Experimental Data

In the experimental analysis of the particle sizes the whole range of the particle sizes is divided into a number of classes $(\underline{x_i} - \overline{x_i})$ and the number of particles in each class interval is determined by counting or otherwise. Knowing the total number of particles, the fraction (or %) of the particles in each class is computed. A normalised histogram (28) is drawn taking the ordinate of any class interval as the fraction of the particles in that class divided by that class length (so that the area of the rectangle corresponds to the fraction of particles within that class interval). The smooth curve fitted to this histogram is taken as the particle size distribution.

If $f(x)$ is the frequency distribution function the fraction of the particles in a class interval $\underline{x_i} - \overline{x_i}$ is $\int_{\underline{x_i}}^{\overline{x_i}} f(x)\, dx$ and so the cumulative frequency function is nothing but the d. f. $\int_0^{\bar{x}} f(x)\, dx = F(\bar{x})$. If the frequency function is log-normal, this d. f. is associated with a fractile y such that

$$y = (\ln \bar{x} - \ln \xi)/\sigma\,. \qquad [20]$$

Thus one finds from the probability tables, the fractiles y corresponding to the upper limits $\bar{x}$ of the various class intervals $(\underline{x} - \bar{x})$ and plotting y against $\ln \bar{x}$ (fractile diagram) one gets the values of ξ and σ easily.

One such a fractile diagram for the data of *Harkins* and *Beeman* (29) on Stanolax/water emulsion (emulsifier soap; prepared with drink mixer) is given in fig. 2. The ordinates give, in addition to y, the values of $F(\bar{x})$ corresponding to the values of the fractiles.

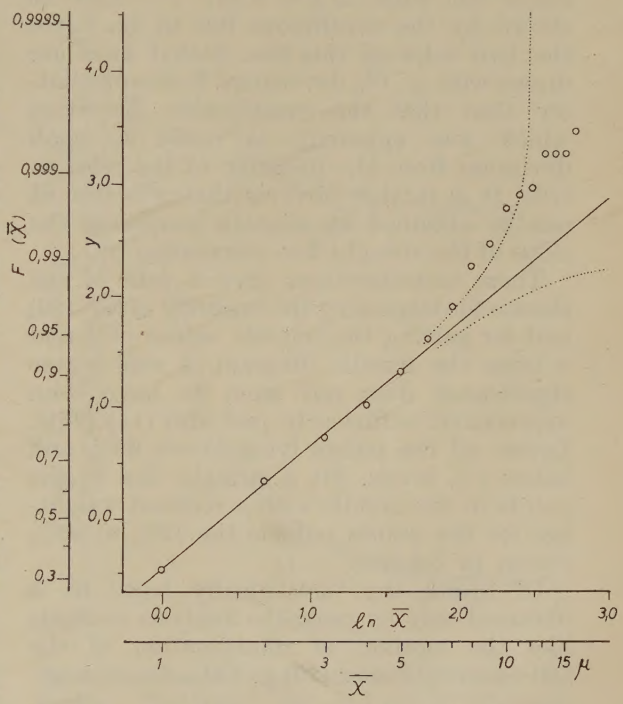


Fig. 2. Fractile diagram for the data of *Harkins* and *Beeman*. The dotted line is the $\pm$ 1% deviation from the continuous line which has $\ln \xi = 0.42$; $\sigma = 0.89$

At first sight the points appear to deviate very strongly from a straight line as demanded by Eq. [20]. But this is only apparent and is caused by the non-linearity of the $F(\bar{x})$ scale in the ordinates. The fractile plot will be linear if the fitting of experiment and theory is perfect. But in practice, the experimental data has statistical fluctuations and instrumental errors. Suppose that the values of $F(x)$ are known to $\pm$ 0.005 (i. e., to $\pm$ 0.5%). This will cause in y an uncertainty of 0.025 when $F(x)$ is at 0.5 [y (50.5%) $-$ y (49.5%) = 0.025], but when $F(x)$ is at 99% level y (99.5%)—y(98.5%) = 0.406, that is, the uncertainty is magnificed 16 times. A similar situation occurs when $F(x)$ is at 1% level. This magnification of the un-

certainty increases as one moves away on either side from $F(x) = 0.5$ and will reach very large values as one approaches the 0% and 100% levels.*)

However this exaggeration becomes significant only beyond the 10% and 90% levels. Since the fractiles are not stochastically independent, the curve appears to deviate uniformly at these ends.

Suppose that one ignores on this basis all the points in fig. 2 except the first five which lie inside the 10%–90% band. One gets a linear fit with $\ln \xi = 0.42$; $\sigma = 0.89$ as shown by the continuous line in fig. 2. On the two sides of this line, dotted lines are drawn with $\pm$ 1% deviations. It is immediately clear that the considerable distortion which was apparent, is really a small deviation from the linearity of the relation (20). It is further obvious that a better fit can be obtained by slightly increasing the slope of the straight line (decreasing σ).

These considerations give a rule of the thumb for inspecting the linearity of Eq. (20) and for getting the reliable values of ξ and σ from the fractile diagram, a rule whose significance does not seem to have been appreciated sufficiently [see also (14) (25)]: Ignore all the points lying above 99% and below 1% levels. Fit a straight line to the points in the middle with a reduced weightage for the points outside the 15% to 85% region (y between $\pm$ 1).

Of course the "statistically best" fit is obtained only by using the analytic methods like the method of minimisation of the Chi-square [*Cramer* (20) p. 424]. An elementary discussion, pertinent to the present problem is given by *Kottler* [30]. But it must be cautioned that it is easy to draw wrong conclusions from an indiscriminate application of the χ^2 test. For example in the usual statistical analysis, the instrumental errors which are not of the random type, are not taken into account. The resolution of an optical microscopic system below 1 μ is a typical instance. Yet often one has to treat the observations below 1 μ on the same footing with those above say 5 μ. It is hoped to discuss this factor later.

Bearing in mind this consideration about the fractile diagram, let us analyse the extensive observations of *Fischer* and *Harkins* (31) on Finol-Water emulsions (emulsifier sodium oleate; prepared in an *Arnold* Mixer). The first step in the analysis is the partitioning of the classes to give the proper class mid-points $x_i = (x_i + \overline{x_i})/2$. Whereas in *Harkins* and *Beemans'* data this has been correctly given (e. g., the actual data given is (i) class mean 0.5 μ; class 0–1 μ = 31.923%; (ii) 1.5 μ; 1–2 μ = 31.500 (iii) 2.5; 2–3 μ = 13.386%, etc.), here this aspect of the presentation has not been attended to. Leaving aside the first two observations in table 1 of *Fischer-Harkins'* paper, the other data are easily partitioned as (ii) class mean 2 μ; 1.5–2.5 μ = 16.703%; (iii) 3 μ; 2.5 to 3.5 μ = 9.904%; etc., while the first two observations are given as 0.75 μ = 15.204%; 1 μ = 39.459%. This deficiency seems to have been passed over by the authors and in many subsequent analyses (4). The only satisfactory way to analyse the data is to take the first class as 0–1.5 μ = 54.663%. The subsequent classes then follow naturally. The fractiles are obtained easily as shown

*) An analogy that has been given for this is the distortion in the Mercator Projection in geography, as one approaches the poles from the equator.

Table 1

Analysis of the data of *Fischer* and *Harkins*

x in μ	$\underline{x}$	$\bar{x}$	$f(x)$ obs. %	$F(\bar{x})$	y	$\ln \bar{x}$	$F(\bar{x}) - F(x)$ % Eq. 21	Eq. 22	Obs.
0.75	0	1.5	54.663	54.663	+0.117	+0.406	53.546	49.800	54.663
2.0	1.5	2.5	16.703	71.366	0.563	0.916	17.918	21.084	16.703
3.0	2.5	3.5	9.904	81.270	0.888	1.253	9.620	11.132	9.904
4.0	3.5	4.5	5.195	86.465	1.101	1.504	5.694	6.282	5.195
5.0	4.5	5.5	4.006	90.471	1.309	1.705	3.593	3.730	4.006
6.0	5.5	6.5	2.413	92.884	1.467	1.872	2.415	2.380	2.413
7.0	6.5	7.5	2.012	94.896	1.635	2.015	1.659	1.534	2.012
8.0	7.5	8.5	1.675	96.571	1.821	2.140	1.192	1.053	1.675
9.0	8.5	9.5	0.895	97.466	1.954	2.251	0.871	0.735	0.895
10.0	9.5	10.5	1.088	98.554	2.185	2.351	0.666	0.527	1.088
11.0	10.5	11.5	0.293	98.847	2.272	2.442	0.513	0.388	0.293
12.0	11.5	12.5	0.291	99.138	2.381	2.526	0.395	0.283	0.291
13.0	12.5	13.5	0.214	99.352	2.485	2.603	0.304	0.203	0.214
14.0	13.5	14.5	0.264	99.616	2.666	2.674	0.256	0.166	0.264
15.0	14.5	15.5	0.133	99.749	2.806	2.741	0.204	0.129	0.133

in table 1 and the fractile diagram is shown in fig. 3. The simple rule to obtain reliable data would have given the continuous line with

$$\ln \xi = 0.31; \quad \sigma = 1.07 . \qquad [21]$$

The effect of not paying attention to this factor will be to give the broken line

$$\ln \xi = 0.41; \quad \sigma = 0.92 , \qquad [22]$$

which gives the linear fit taking into account all the points plotted.

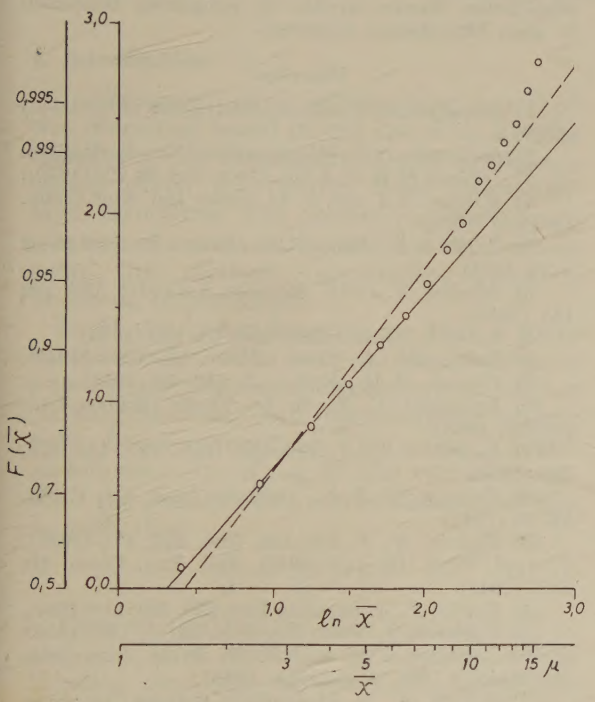


Fig. 3. Fractile diagram for the data of *Fischer* and *Harkins*. Continuous line $\ln \xi = 0.31$; $\sigma = 1.07$. Broken line $\ln \xi = 0.41$; $\sigma = 0{,}92$

The immediate deterioration of the fitting of the particle size distribution is shown in columns (7–10) of table 1 where the calculated values of the fraction of particles in each class are compared with the observed values. The actual frequency distribution is shown in fig. 4 where the normalisation of the rectangle on the (0–1.5 μ) class is to be noted.

The continuous line gives the calculated frequency function for $\ln \xi = 0.31$; $\sigma = 1.07$ while the dotted line corresponds to $\ln \xi = 0.41$; $\sigma = 0.92$ as in fig. 3. The figure brings forth another important point. If one had smoothened the observed histogram as was done by *Fischer* and *Harkins*, themselves, one would have obtained a curve similar to the dashed line especially in the region 0–5 μ. But it is precisely in this region that the dashed line is not a good approximation as is seen from the statistical analysis of table 1. This shows the pit-falls in smoothening the observed data when class intervals are not close enough.

Sometimes the fitting of the experiments to the log-normal curve is made on the commercially available "log-probability" graph sheets. Here the ordinates are marked directly in $F(x)$, as if the indications of fractiles in figs. 2, 3 were not present. One

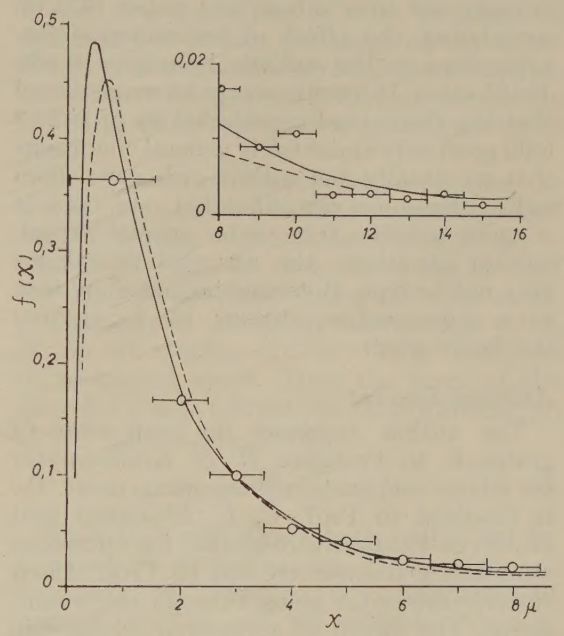


Fig. 4. Size distribution of the data of *Fischer* and *Harkins*. Continuous line $\ln \xi = 0.31$; $\sigma = 1.07$; broken line $\ln \xi = 0.41$; $\sigma = 0.92$

plots the observed cumulative function directly, without any need for obtaining the fractiles from the probability tables. Since $F(x) = 50$, 85% correspond to $y = 0.0$, 1.0*) one sees from Eq. [20] that the value of $\ln \bar{x}$ corresponding to $F(x) = 50\%$ gives $\ln \xi$ and that the difference between the $\ln x$ values corresponding to $F(x) = 85\%$ and 50% gives σ directly. However, the same precautions which are to be taken with the fractile diagrams, have to be observed.

One may comment on the dire need for a strict theory of the particle size distributions. It has been shown that mere smoothening of the experimental size distributions is inadequate for a really satisfactory de-

*) More accurately, y (85%) = 1.036.

scription of the data, and hence stands in the way of accurate work. On the other hand a distribution which agrees with the experiments on the whole and has, in addition, a solid theoretical foundation can be applied with confidence to various problems connected with emulsions. The effect of the size distribution on the viscosity (1) and the dielectric constant (32) of emulsions has already been discussed with good success. The great power of the log-normal distribution, which places it superior to the other empirical distributions, will be clearly brought out in a subsequent paper (33), in considering the effect of instrumental imperfections on the statistical analysis of size distribution. It must however be remembered that the theoretical considerations of §§ 2, 3 hold good only under fairly general conditions that are usually met with in ordinary colloid mills, ultrasonic emulsification, etc. and it is quite possible that under special experimental situations, the assumed turbulence may not be true. But experiments show that even under such conditions, the log-normal law holds good.

Acknowledgement

The author expresses his deep sense of gratitude to Professor *R. S. Krishnan* for his advice and sustained encouragement. He is thankful to Prof. *P. L. Bhatnagar* and Dr. *V. S. Venkatasubramanian* for numerous stimulating discussions and to Prof. *Alladi Ramakrishnan* for going through the manuscript. The award of a research scholarship by the Indian Institute of Science is also gratefully acknowledged.

Summary

The particle size distributions in emulsions and suspensions are mostly empirical. Here a rigorous statistical theory of the problem is given, leading to the logarithmic-normal distribution for the sizes of the particle. On the simple physical basis that the disruption of the interface and the evolution of the particle sizes during emulsification are random turbulent processes, the log-normal law is derived by considering the process as a *Markoff* chain. An alternate simpler derivation is also presented. The nature of the simplifying assumption involved in the theory is clearly brought out. Some properties of the log-normal curve are given. The statistical analysis in fitting the log-normal distribution to the experimental data with special reference to the distortion of the fractile diagram and the advantages of a theoretical distribution over an empirical one are discussed in detail with suitable examples.

Zusammenfassung

Die Teilchenverteilungen von Emulsionen und Dispersionen sind meist empirisch. Hier wird eine strenge statistische Theorie des Problems gegeben, die zu der logarithmischen Normalverteilung der Teilchengrößen führt. Auf der einfachen physikalischen Grundlage, daß Zerbrechen der Oberflächen und die Entstehung der Teilchengrößen während Emulgierung einem zufälligen turbulenten Prozeß zuzuschreiben sind, wird die log-Normalverteilung durch Analyse dieses Prozesses als eine *Markoff*sche Kette abgeleitet. Eine einfache alternative Ableitung wird außerdem gebracht. Die Natur der in die Theorie eingehenden Grundannahmen wird erklärt. Einige Eigenschaften der log-Normal-Kurve werden diskutiert. Die statistische Analyse zur Darstellung von Beobachtungsdaten mit Hilfe der log-Normalverteilung, speziell in Bezug auf die Veränderung der Kurven für Häufigkeitsverteilungen sowie die Vorteile einer theoretischen Verteilung gegenüber einer empirischen Kurve, werden an geeigneten Beispielen in allen Einzelheiten dargelegt.

References

1) *Rajagopal, E. S.*, Rheol. Acta (under publication) (1959).
2) *Dallavalle, J. M.*, Micromeritics (New York 1948).
3) *Jellinek, H. H. G.*, J. Soc. Chem. Ind. **69**, 225 (1950).
4) *Mugele, R. A.* and *H. D. Evans*, Ind. Eng. Chem. **43**, 1317 (1951).
5) *Cadle, R. D.*, Particle Size Determinations (New York 1955).
6) *Schwarz, N.* and *C. Bezemer*, Kolloid-Z. **146**, 139 145 (1956).
7) *Rossi, C.*, Gazz. Chim. Ital. **63**, 190 (1933).
8) *Dobrowsky, A.*, Chem. Abstr. **36**, 4389 (1942).
9) *Troesch, H. A.*, Kolloid-Z. **143**, 50 (1955).
10) *Rajagopal, E. S.*, M. Sc. Thesis (Madras University, 1958).
11) *Lienau, C. C.*, J. Franklin Inst., **221**, 485, 673, 769 (1936).
12) *Kolmogoroff, A. N.*, Doklady Acad. Sci. URSS. **41**, 99 (1941).
13) *Epstein, B.*, J. Franklin Inst. **244**, 471 (1947); J. Appl. Phys. **19**, 140 (1948); Ind. Eng. Chem. **40**, 2289 (1948).
14) *Kottler, F.*, J. Franklin Inst. **250**, 339, 419 (1950).
15) *Taylor, G. I.*, Proc. Roy. Soc. **201** A, 192 (1950).
16) *Batchelor, G. K.* and *R. M. Davies*, Surveys in Mechanics p. 162, (Cambridge 1956).
17) *Sollner, K.* in Alexander's Colloid Chemistry, **5**, 337 (1944).
18) *Eisenberg, P.*, Cavitation in Hydrodynamics, N.P.L. Symposium (London 1955).
19) *Clay, P. H.*, Chem. Abstr. **36**, 6867 (1942).
20) *Cramer, H.*, Mathematical Methods of Statistics (Princeton 1946).
21) *Doob, J. L.*, Stochastic Processes, p. 228 (New York 1953).
22) *Lamb, H.*, Hydrodynamics (New York 1946).
23) *Lewis, D. J.*, Proc. Roy. Soc. **202** A, 81 (1950).
24) *Uspensky, J. V.*, Introduction to Mathematical Probability, p. 269 (New York 1937).
25) *Hald, A.*, Statistical Theory with Engineering Applications, Chap. 7.2 (New York 1952).
26) *Hodgman, C. D.*, Handbook of Chemistry and Physics, p. 209 (Ohio 1957).
27) *Lange, N. A.*, Handbook of Chemistry, p. 256 (Ohio 1944).
28) *Hoel, P. G.*, Introduction to Mathematical Statistics (Bombay 1957).
29) *Harkins, W. D.* and *N. Beeman*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1674 (1929).
30) *Kottler, F.*, J. Franklin Inst. **251**, 499, 617 (1951).
31) *Fischer, E. K.* and *W. D. Harkins*, J. Phys. Chem. **36**, 98 (1932).
32) *Rajagopal, E. S.*, J. Ind. Inst. Sci. **40**, 152 (1958).
33) *Rajagopal, E. S.* (To be published).

From the University of Granada (Spain) and Rothamsted Experimental Station, Harpenden (England)

Fourier Transform Methods for Studying X-Ray Scattering from Lamellar Systems

III. Some Calculated Diffraction Effects of Practical Importance in Clay Mineral Studies

*By Douglas M. C. MacEwan**) and A. Ruiz Amil***)*

With 14 figures and 3 tables

(Received September 9, 1958)

1. Introduction

In the second paper in this series, a method was described, based on the use of the Fourier transform, for calculating X-ray diffraction effects given by various types of mixed-layer structures. The present paper discusses a series of curves calculated by the authors using this method, representing cases of practical importance.

In II, 4*) it has been shown that if there is a rational relation between the spacings in a two-component mixture, the sum of cosines (mixing function) will repeat after a certain value has been reached. This value is found as follows:—Let d_1, d_2 be the two spacings. Find the smallest two whole numbers n_1 and n_2 such that

$$\frac{n_1}{d_1} = \frac{n_2}{d_2} = S\,.$$

Then the mixing function repeats from S, and $\frac{1}{2}\,S$ is a center of symmetry, so the function need only be calculated up to this latter value.

In the curves which we have calculated we have therefore represented them only as far as the value $\frac{1}{2}\,S$.

The only previous extensive set of calculations of this nature is that due to *MacEwan* and *Brown* (1). These calculations were made from the formula of *Hendricks* and *Teller* (2) for 2-component mixtures. In *MacEwan* and *Brown*'s paper, the entire diffraction function $\Phi\,|F|^2\,\Xi$ was represented, so that the resulting curves are directly comparable with X-ray diffraction recordings (diffractometer or microphotometer). However, there are considerable advantages in plotting only the mixing function Φ. First of all, we make use of the property of symmetry to reduce the range of the curve. Further, a single mixing function is capable of being combined with various curves for $|F|^2$ and Ξ to represent a great variety of cases.

In the case of 2-component mixtures, we are not even limited to the two spacings used for calculating a particular curve Φ. By a change of scale, the same curve can be used for any two spacings having the same ratio.

This can be shown as follows. Let d_1, d_2 be the two spacings and let r^* be a coordinate in reciprocal space. Then the form of the function Φ is as follows (see II, 2, formula [2])

$$\Phi = \Phi\,(r^*\,d_1\,,\;\; r^*\,d_2)$$
$$= \Phi\left(\frac{r^*}{a}\,a d_1\,,\;\; \frac{r^*}{a}\,a d_2\right).$$

Thus if d_1 and d_2 are both multiplied by a constant a (preserving their ratio unchanged), the function Φ is the same if instead of r^* we use the variable r^*/a, i. e. the whole function is compressed along the r^* axis by the factor $1/a$. This means that the curve may be read as before, the r^* readings simply being multiplied by $1/a$.

Thus the applicability of a given Φ curve is to a mixture of any pair of layers with the given frequency and given degree of randomness, having the same number of layers per particle and the same ratio of spacings; provided always that the structure factors for the two types of layer are identical, or nearly so.

If the structure factors are very appreciably different, the concept of a mixing function is no longer applicable, and a different method of calculation must be used (II, 6). A case of this nature will be discussed in the present paper.

2. Discussion of curves

Random mixtures. We have so far made calculations for *random* mixtures of the

*) This method of reference, which will be used throughout this paper, means section 4 of the second paper in this series. See refs. (7) and (8).

**) Present address: Carnegie Laboratory of Physics, Queen's College, Dundee (Scotland).

***) Present address: Department of Inorganic Chemistry, University of Madrid.

following spacings:

(1) 10/12.5 Å
(2) 10/14 Å
(3) 10/15 Å
(4) 10/17.5 Å

These are chosen so as to correspond approximately to cases of practical importance in the study of mixed-layer clay minerals. Some cases to which the above values could correspond are given below:

(1) Mica/montmorillonite (the latter hydrated with one water layer). Also, approximately, partially hydrated montmorillonite or vermiculite, in which the hydrated component has one water layer.

(2) Mica/vermiculite, mica/chlorite; also, approximately, certain cases of partially hydrated montmorillonite.

(3) Mica/montmorillonite (hydrated with 2 water layers).

(4) Mica/montmorillonite (glycerol or glycol saturated).

The spacing values above are not exactly those chosen by *MacEwan* and *Brown* for calculation, which were 10/12.4, 10/14, 10/15.4 and 10/17.7. Our present values have been slightly modified in order to obtain simple rational ratios between the spacings, which causes the function Φ to repeat from a relatively small value of r^*, thus reducing the number of points which need to be calculated. The facility of calculation and representation will, we consider, outweigh the slight inaccuracies involved.

The above calculations can also be applied to other pairs of spacing values having the same ratio. The ones most likely to be useful in clay mineralogy are:

(1) 10/12.5 ≡ 14/17.5 (Chlorite/montmorillonite [glycerol-saturated]; chlorite/swelling chlorite [glycerol-saturated]; montmorillonite with 1 and 2 layers of glycerol). Factor 0.715
(2) 10/14 ≡ 7.15/10 (metahalloysite-halloysite). Factor 1.4
10/14 ≡ 12.5/17.5 (montmorillonite, hydrated and glycerol saturated). Factor 0.8.
(3) 10/15 ≡ 7.15/10.7 (metahalloysite-halloysite [glycol saturated]). Factor 1.4.
(4) 10/17.5 ≡ 9.6/16.8 (approximately, montmorillonite, dehydrated and ethylene glycol saturated). Factor 1.041.

The curves have been calculated for the following fractional proportions of the components: 0.9/0.1, 0.7/0.3, 0.5/0.5, 0.3/0.7, 0.1/0.9. The previous calculations of *MacEwan* and *Brown* were made for a somewhat different series of proportions, namely: 0.9/0.1, 0.8/0.2, 0.7/0.3, 0.5/0.5, 0.3/0.7. The first fraction refers to the lower spacing in each case.

We also reproduce, for comparative purposes, the mixing function Φ, derived from the *Hendricks-Teller* formula[1]), and which formed an intermediate stage in the calculation of *Brown* and *MacEwan*'s curves (1).

We will now discuss in detail the curves obtained. First we consider the results for 10/14 Å mixtures since this is an important case which has been calculated with exactly the same values by the two methods, so that the results are directly comparable. They are shown in figs. 1 (our method) and 2 (*Brown* and *MacEwan*). The latter curve shows rather more than the repeating unit; the peak around 30 is simply a repeat of that around 20, there being a centre of symmetry at 25. In the curves of fig. 1, similarly, we have to imagine all the peaks repeated symmetrically on the other side of the line $r^* = 25$ ($\times 10^{-2}$ Å^{-1}). In fig. 1, the positions of the peaks for the pure phases are indicated above and below the diagram (in the lower series, the exact r^* values of the peaks are given; the upper ones are exactly at 10 and 20).

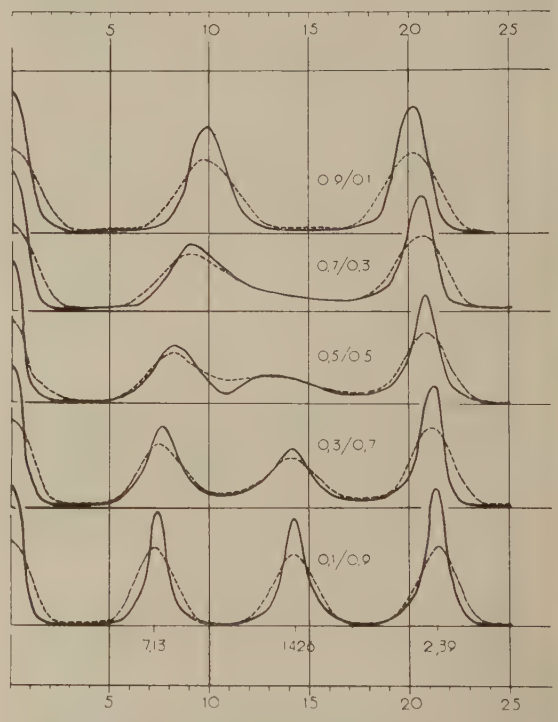


Fig. 1. Mixing function for 10/14 Å random mixture, calculated by the author's method. Full lines, five-layer crystallites; interrupted lines, three-layer crystallites. The scales are in Å^{-1} × 10^{-2}. The curves repeat symmetrically around 25

Our curves have been calculated for two different particle sizes: 5 elementary lamellae per crystallite (full line) and three (interrupted line). It might seem that crystallites with only five elementary lamellae are excessively small. Initially we made calculations for 10-lamellae crystallites, and found that the peak positions were never

[1]) The authors of the present paper are grateful to Mr. *G. Brown* for furnishing the data from which these curves were drawn.

appreciably different from those for the 5-lamellae case. We concluded that the extra work involved in calculating for the more complicated case was unjustified. This conclusion is further supported by the present comparison with the *Hendricks-Teller* curves.

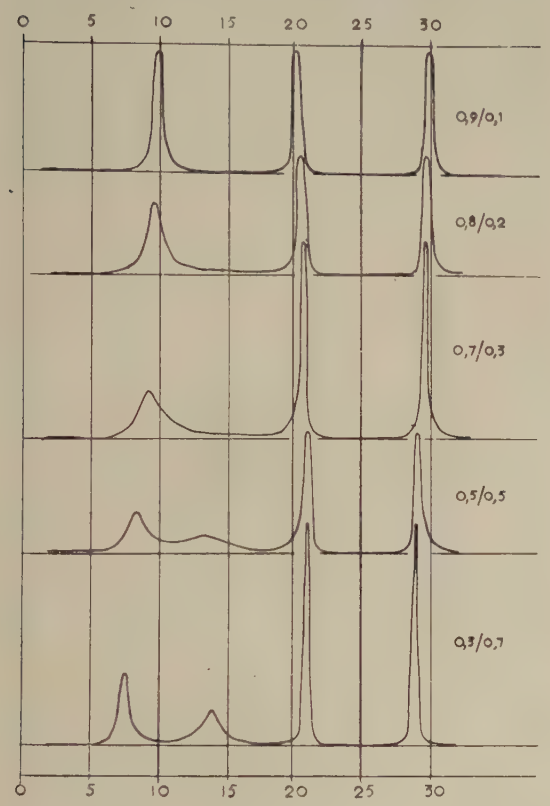


Fig. 2. As fig. 1, calculated from the *Hendricks-Teller* formula

Examination of the cases which are common to figs. 1 and 2 (0.9/0.1, 0.7/0.3, 0.5/0.5, 0.3/0.7) shows a close agreement in the form of the curves. The peaks are somewhat sharper in fig. 2, as was to be expected, since it corresponds to the case of infinite crystals. It will be noted, however, that the wider maxima do not differ very much in the two figures, showing that in them the widening due to structural irregularities outweighs that due to particle size. Only in the three-lamellae curves do we note a slight tendency to broadening of these maxima.

As regards the positions of the peaks, there is a very substantial measure of agreement between the two methods, as is shown by table 1. Of course, complete agreement is not to be expected, since there is no doubt a genuine particle-size influence on the peak positions. A more detailed and careful plotting of the points would be necessary to determine whether the discrepancies to be noted in table 1 are attributable to such an effect, or are merely errors of plotting. The agreement is close enough to give us confidence in both methods of calculating the curves.

Table 1

10/14 Å random mixtures. Positions of peaks in Φ function, as calculated by our method (M–RA) and by *Brown* and *MacEwan* (B–M)

Curve	Values of r^* at peak, in $Å^{-1} \times 100$					
	001/001		—/002		002/003	
	M–RA	B–M	M–RA	B–M	M–RA	B–M
1.0/0 calc.)	10.0				20.0	
0.9/0.1	9.9	9.8	—	—	20.2	20.2
0.7/0.3	9.15	9.2	—	—	20.65	20.7
0.5/0.5	8.3	8.35	13.2	13.2	20.85	21.0
0.3/0.7	7.7	7.5	14.2	13.8	21.3	21.05
0/1.0 (calc.)	7.15		14.3		21.45	

We now turn to curves where an exact comparison is not possible, because the assumed spacings are slightly different.

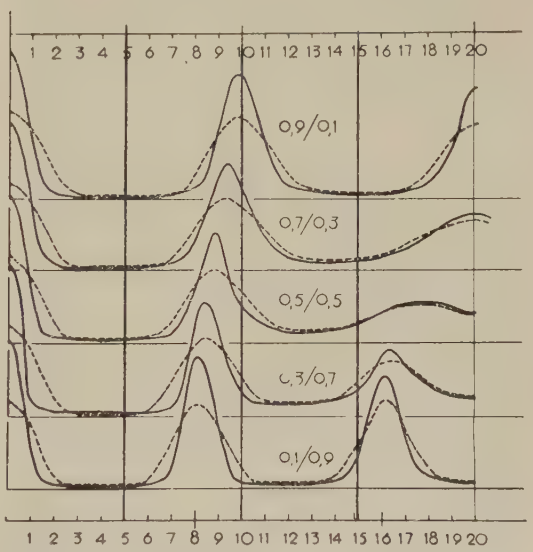


Fig. 3. Mixing function for 10/12.5 Å random mixture, calculated by the author's method. Remarks as for fig. 1, except that curves repeat symmetrically around 20

Fig. 3 shows our calculated curves for 10/12.5 Å mixtures, which may be compared with fig. 4, representing the *Hendricks-Teller* curves for 10/12.4 Å mixtures. A detailed examination shows the close similarity, but there are interesting differences. The point $r^* = 20$ ($\times 10^{-2}$ Å^{-1}), which is a center of symmetry in fig. 3 is no longer exactly a center of symmetry in fig. 4, but the effect

is more noticeable on the intensities of the peaks than on their position. Examine, in this connection, the first and last peaks of each of the curves of fig. 4, which would be exactly the same (only reversed) in fig. 3.

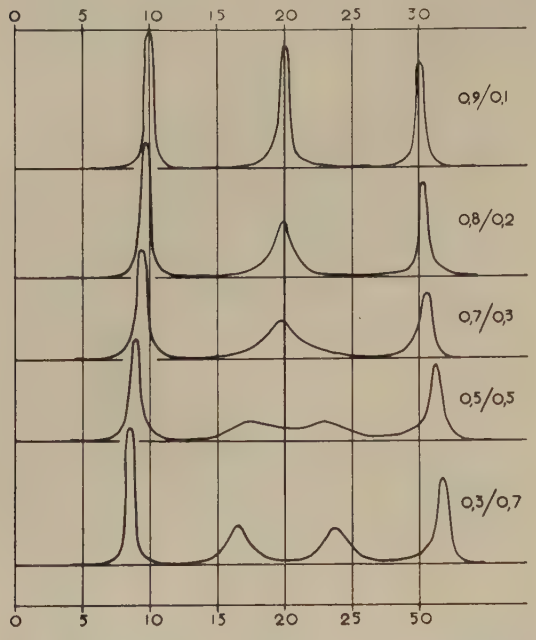


Fig. 4. Mixing function for 10/12.4 Å random mixture, calculated from the *Hendricks-Teller* formula

Thus the slight change in the higher spacing, amounting to 0.1 Å, is sufficient to quite noticeably affect the peak intensities of the sequence—an observation which may have considerable importance in connexion with the quantitative interpretation of X-ray data from random mixtures.

These two sets of curves are sufficiently similar to one another that a comparison of peak positions on the lines of table 1 is likely to be significant. This is shown in table 2.

Table 2

10/12.5 or 10/12.4 Å random mixtures. Positions of peaks in Φ functions, as calculated by our method (M–RA) and by *Brown* and *MacEwan* (B–M)

Curve	Values of r^* at peak in $Å^{-1} \times 100$			
	001/001		002/002	
	M–RA	B–M	M–RA	B–M
1.0/0 (calc.)	10.0		20.0	
0.9/0.1	9.9	9.9	20.0	20.0
0.7/0.3	9.4	9.4	20.0	19.8
0.5/0.5	8.9	8.9	18 v. br.	17 v. br.
0.3/0.7	8.4	8.5	16.35	16.5
0/1.0 (calv.)	8.0		16.0	

The two sets of curves in fig. 5 and 6, for 10/17.5 Å and 10/17.7 Å mixtures respectively, may be compared on the same lines. In examining these figures, it should be borne in mind that 20 is a center of symmetry for fig. 5, and approximately one for fig. 6. Note how in the latter figure, the peaks do approximately repeat around this value, but the relations of height are often distorted as compared with fig. 5. There is a well-marked general similarity between the two sets of curves.

Similar remarks apply to the figures for 10/15 Å mixtures (our method) and for 10/15.4 Å mixtures (*Hendricks-Teller*), which are not shown here, but will be published elsewhere (9).

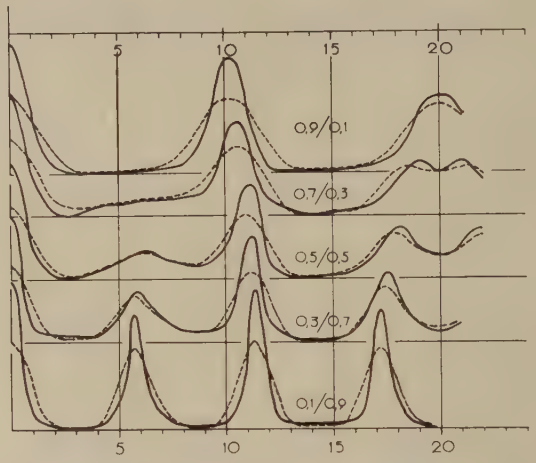


Fig. 5. Mixing function for 10/17.5 Å random mixture, calculated by the author's method. Remarks as for fig. 1, except that the curves repeat symmetrically around 20

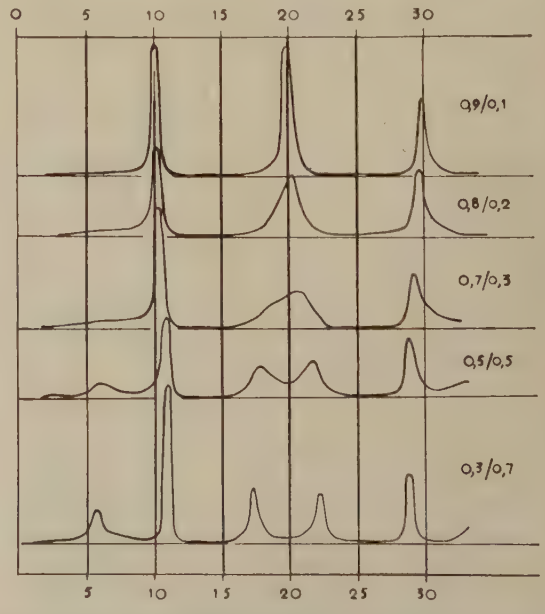


Fig. 6. Mixing function for 10/17.7 Å random mixture, calculated from the *Hendricks-Teller* formula

3. Some special types of mixture

(a) *Incomplete randomness.* There is considerable interest in investigating theoretically the effect of a departure from randomness in the piling of the layers. Hitherto, only a few calculations of this type have been made by *Méring* (3) using his formula, which is a development of the *Hendricks-Teller* formula, and allows particle size to be taken into consideration. Fig. 7 shows curves calculated

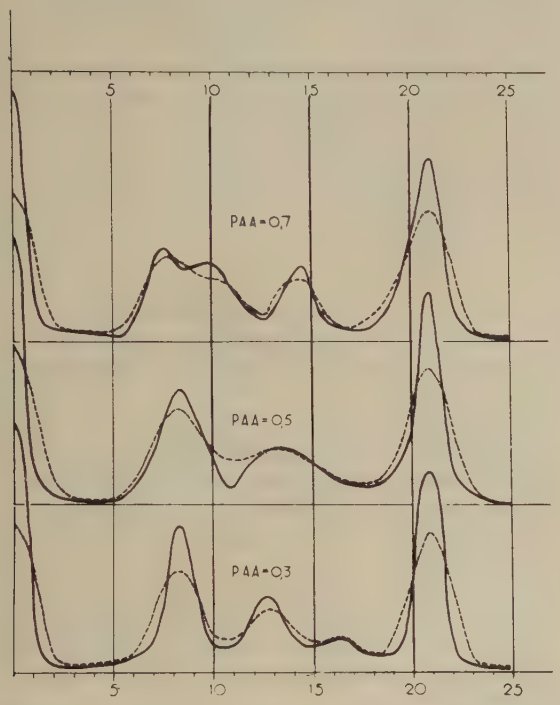


Fig. 7. Mixing function for 10/14 Å mixtures; calculated by the author's method, showing the effect of varying degress of randomness. General remarks as for fig. 1

using our formula. These three curves are all for 10/14 Å mixtures in equal proportions, but varying the coefficient p_{AA} which determines the degree of randomness (of the 4 coefficients of this type, only one is independent—see I, § 2). The middle curve corresponds to the completely random case, and has already been shown in fig. 1. The top curve corresponds to a case where is a tendency to segregation, the bottom one to a case where the tendency is towards alternation of layers.

Segregation gives two sets of reflexions, at submultiples of 14 Å and 10 Å spacing; or, in reciprocal coordinates, at multiples of 7.13 and 10 $Å^{-1} \times 10^{-2}$. Alternation gives one series, at submultiples of 24 Å (multiples of 4.17 $Å^{-1} \times 10^{-2}$). We give herewith a table showing the positions of these reflexions, and the measured positions of the peaks in fig. 7 (table 3).

Table 3

Peak positions for 1:1 10/14 Å mixtures of various types ($Å^{-1} \times 100$)

	Measured from graphs				
$p_{AA}=1$ (calc.)	$p_{AA}=0.7$	$p_{AA}=0.5$	$p_{AA}=0.3$	$p_{AA}=0$ (calc.)
7.13	7.6	8.3	8.3	4.17 8.34
10 14.26	9.8 14.5	13.35	12.7	12.5
20 21.39	21.0 br.	20.85	16.35 20.85	16.65 20.85

These results are plotted graphically in fig. 8. They show that even with only a very moderate tendency to a regular structure (either one with separate phases, or one with regular interstratification), the X-ray reflexions from the basal planes tend to show a very recognizable approximation to those of the regular structure.

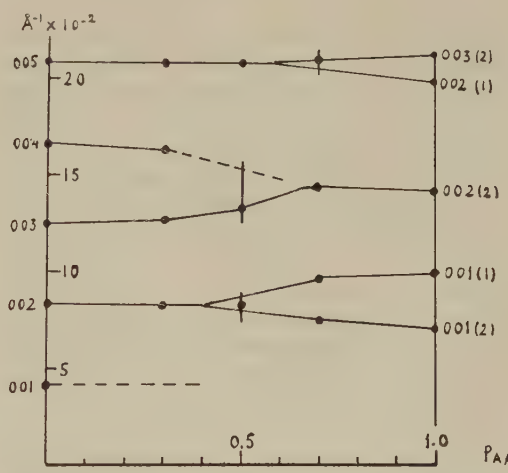


Fig. 8. Migration of peaks in fig. 7, as a function of degree of randomness (represented by the coefficient p_{AA}). Note that with $p_{AA} = 0.3$ or 0.7, the peak positions are already approximating to their positions in the two extreme cases, $p_{AA} = 0$ and 1

Fig. 9 shows *Méring*'s calculated diffraction curves (3) using his formula. The full curve corresponds to one of the cases calculated by us, that of $p_{AA} = 0.7$, and the agreement is seen to be excellent with our results for the larger particle size. *Méring*'s results for $p_{AA} = 0.6$ agree quite closely with ours for $p_{AA} = 0.7$ and very small particle size ($N = 3$), suggesting that it may sometimes be difficult to disentangle particle size effects from those associated with "degree of

randomness". The case of particles composed of only three lamellae is however an extreme one.

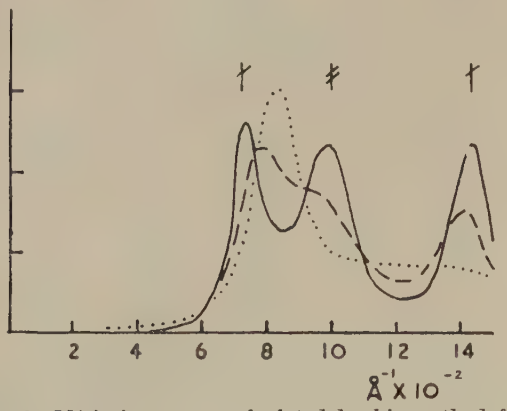


Fig. 9. *Méring*'s curves, calculated by his method for the same case as fig. 7. His G is equivalent to our Φ. Full line, $p_{AA} = 0.7$; interrupted line, $p_{AA} = 0.6$; dotted line, $p_{AA} = 0.5$. The short reference lines above indicate peak positions for the two pure phases, represented by the symbols + and ÷

It will be of interest to extend this series of calculations, and we hope to do so in due course. So far there is little observational material to hand on interstratified mixtures which are not completely random, but this may well be simply because such mixtures generally go unrecognized. One of us has recently reported what he considers to be a case of such a mixture in a natural clay mineral (4). The recognition of such effects may be of importance in the study of clay genesis, and transformations in clays, and the methods described in this series of papers provide a powerful approach to the question.

(b) *Unequal structure factors.* If the structure factors of the components are not all the same to a reasonable degree of approximation, the methods described in II, § 6 must be used. The most interesting case is that of a vermiculite-chlorite interstratification, which is similar to the material investigated by *Tamura* (5), for which he found *Brown* and *MacEwan*'s calculations inadequate. Our calculated diffraction curves for such a case are shown in fig. 10. It should be noted that these curves necessarily incorporate the structure factors of the layers, but have not been multiplied by the angular factor E.

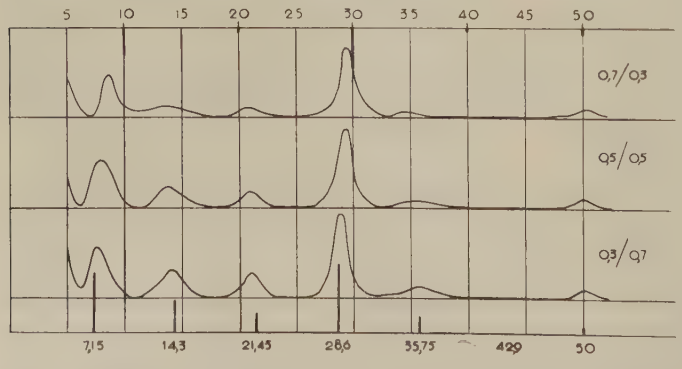


Fig. 10. Diffraction function (including structure factors, but without angular factor) for 10/14 Å random mixtures, having structure factors similar to vermiculite (dehydrated) and chlorite respectively. The thick lines at top and bottom indicate positions and intensities of maxima for the pure phases

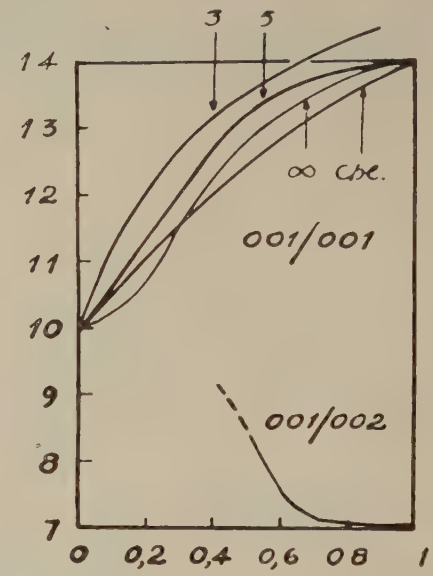


Fig. 11. Migration of 001/001 peak in 10/14 Å random mixtures. For further explanation, see text

Study of these curves shows that the stronger reflexions (001/001 and 003/004) shift progressively, but the weak ones (—/002, 002/003, —/005) simply grow weaker with practically no shift. In the case of the mixture with 30% vermiculite, the diagram is extremely close to a typical chlorite diagram, only the very small shift in position of the reflexions (particularly 001/001) betraying that any 10 Å component is present at all. It is clear that a small proportion of vermiculitic layers might easily pass unnoticed in a chlorite.

4. Peak migration

Fig. 11 shows the migration in position of the 001 peak with proportion of 14 Å component in different types of 10/14 Å

random mixtures. The curve marked ∞ is derived from the *Hendricks-Teller* formula for infinite crystals. Curves marked 5 and 3 are from our formula, for 5-layer crystallites and 3-layer crystallites respectively. In the latter case, the value for $p_B = 1.0$ is greater than 14, because the line broadening resulting from the small particle size results in a displacement of the maximum from the true position, after multiplication by Ξ.

The above three curves are all for a single structure factor, that of montmorillonite. The curve marked *Chl* is from fig. 10, for vermiculite-chlorite interstratification, taking into account the structure factor variation. It is the most nearly linear of the four curves.

The migration of the other peaks of the series is very similar for all the cases except the last, that of vermiculite-chlorite interstratification.

5. Particle size effects

The curves of Φ calculated from our formula often show fluctuations of the baseline, especially near the origin, say up to a distance of 5×10^{-2} Å^{-1}. These consider we to be a particle size effect, due the to fact that we have taken, for the sake of simplicity of calculation, the artificial case where all the particles have exactly the same number of layers. In practice one would have a distribution of particle sizes, and diffraction peaks due to the particle size would be smoothed out, although there would still of course be a diffuse diffraction in the region of the central beam arising from the limited size of the particles.

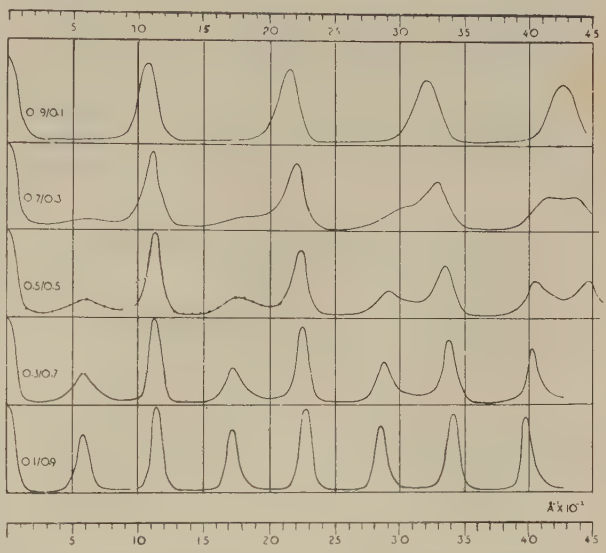


Fig. 13. Mixing function for 9.4/17.7 Å random mixtures, calculated for a *Gaussian* distribution of particle sizes from 3- to 7-layer, centered around 5. Some of the actual calculated points are plotted for the 0.5/0.5 curve to show the absence of fluctuations

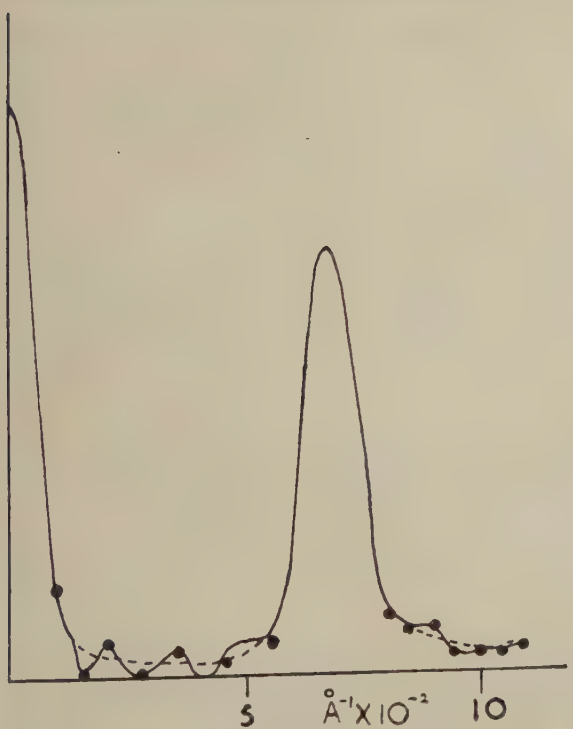


Fig. 12. Part of curve for a 10/14 Å, 0.1/0.9 mixture, showing the actual calculated points, and the mean curve which has been drawn through them

Fig. 12 shows a portion of one of our calculated curves, on which some of the actual calculated points are plotted. It will be seen that there are small parasitic peaks, which are not due to errors in calculation, as they are not eliminated by using more figures throughout. This case has been deliberately selected as being rather a "bad" one, and more often the parasitic peaks are less marked. In figs. 1, 3, 5 and 7 we have drawn a mean curve of the type illustrated in fig. 12; in fig. 10 we have omitted the region near the origin as it was confused. We consider the mean curve represents the true diffraction effect, as it would be observed with a natural specimen of non-uniform size.

As it is important to determine the genuine diffraction effects near the origin, we decided also to calculate a series of coefficients for an approximately *Gaussian* distribution of particle sizes between 3- and 7-layer, with a peak at 5. The rather more complicated summations for these cases have been done for us by Dr. *Rayner* at Rothamsted Experiment-

al Station, using an Elliott-N.R.D.C. 401 electronic computer. It was anticipated that such a distribution would approximate much more closely to the actual state of affairs in a clay mineral, and that the specific particle-size effects would be very much reduced.

This anticipation has been fully confirmed, and we now have a considerable number of electronically-calculated curves, of which fig. 13 shows part of one series. For comparison, fig. 14 shows the same series, calculated from the *Hendricks-Teller* formula; the latter curves have been drawn from unpublished data, forming part of the intermediate calculations for a recent paper by *Brown* and *Greene-Kelly* (6), and we are grateful to these authors for permission to use them here.

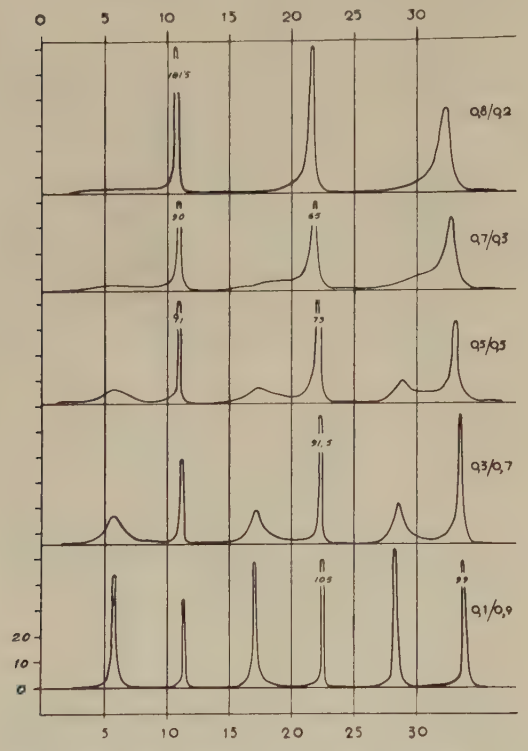


Fig. 14. Mixing function for the same case as fig. 13, calculated by means of the *Hendricks-Teller* formula for infinite crystals. From unpublished calculations by *Brown* and *Greene-Kelly*. (The second maximum of this curve should perhaps be higher than shown here. Due to the interval used, the true maximum may have been missed)

It will be seen that the fluctuations have been completely evened out. In the 0.5/0.5 curve we have shown some of the actual calculated points to illustrate the degree of smoothing that has been achieved. The accord with the *Hendricks* and *Teller* curves is also excellent.

Summary

A series of curves of the mixing function (interference function) for interstratified mixtures has been calculated using the Fourier transform method, and the results are compared with those derived from *Hendricks* and *Teller*'s, and *Méring*'s formulae. The agreement is good.

Zusammenfassung

Es wird eine Serie von Streufunktionen für Schichtstrukturen mit unregelmäßiger Folge zweier Schichten berechnet. Sie werden nach der Methode der Fouriertransformierten ausgeführt und verglichen mit den ähnlichen Berechnungen nach *Hendricks* und *Teller* und nach *Méring*. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

References

1) *Brown, G.* and *D. M. C. MacEwan*, J. Soil Sci. **1**, 239 (1950).
2) *Hendricks, S. B.* and *E. Teller*, J. Chem. Phys. **10**, 47 (1942).
3) *Méring, J.*, Acta Cryst. **2**, 371 (1949); Proc. 4th. Int. Congr. Soil Sci., Amsterdam **3**, 21 (1950).
4) *MacEwan, D. M. C.*, Clays and Clay Minerals, 1956, p. 413 (Publication no. 456, National Research Council, USA).
5) *Tamura, T.*, idem, p. 413.
6) *Brown, G.* and *R. Greene-Kelly*, Acta Cryst. **7**, 101 (1954).
7) *MacEwan, D. M. C.*, Kolloid-Z. **149**, 96 (1956).
8) *MacEwan, D. M. C.*, idem, **156**, 61 (1958).
9) "La Interestratificación en Sustancias Laminares", monograph to be published by Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid.

From the Institute of Engineering Research University of California, Berkeley 4, California (USA)

Distribution, Shape and Size of Pores in Capillary Ultra-filters

By Lev Akobjanoff and Everett D. Howe

With 7 figures in 17 details and 8 tables

(Received October 3, 1958)

Introduction

Our first description of capillary filters published by "Nature" (1) is only a brief outline of their principles. The more substantial report issued recently by the IER (U.C.) (2) is not readily accessible to the public. Since the subject seems of general interest (judging by the number of requests for reprints of the first paper, especially from workers in the fields of biology and medicine) we present now a systematic account of data which we were able to collect in these matters.

I. Manufacture of Capillary Filters

Capillary filters result from arranging solids of elemental geometrical shape in regular patterns, e. g. rods in bundles, ribbons in coils, sheets in stacks, films in piles, spheres in layers, etc.

This paper is concerned with bundles of closely packed cylinders of tiny but regular diameters, which conveniently may be prepared from textile fibers. Table 1 gives the characteristics of the most important among these latter.

We have several procedures for the manufacture of capillary fiber filters.

Method 1

Fig. 1 shows a filter, which as described in "Nature" (1), can be built by depositing counted numbers of fibers on a winding wheel. This technique is simple, but the strict parallelism of fibers realized while winding suffers during subsequent operations.

Method 2

To correct this, progressive compression under flow was found effective. In this procedure some inert fluid is conveyed through the filter prepared as above, the fibers being first packed loosely; then, after several days, somewhat tighter by increasing the bolt tension in the clamp; then quite tight after a similar period; and finally compressed to the smallest volume.

Table 1
Characteristics of some textiles fibers

Chemical nature	Examples of commercial products	Shape	Cross Section Diameter (microns)	% Swelling in water
Acrylo Nitrile	Orlon (DuPont)	"Dog bone"	18	5
Cellulose	Cotton	Flat Tubes	16–20	20–26
	Hemp	Polygonal Tube	10–50	40–50
	Jute	„ „	15–32	strong
	Sisal	„ „	5–50	„
	"Rayons" $CuNH_3$ ("Bemberg")	Crenulated	10	99–134
	"Viscose" (DuPont)	Crenulated	10	60
Cellulose Acetate	"Acetate Rayon"	Crenulated	11	6–30
Polyamide	"Nylon" (DuPont)	Circular	11	3.2
Polyester	"Dacron" (DuPont)	Circular	11	1.0
Protein	"Casein Wool" (Snia Viscosa)	Circular	30	40–50
	Silk (natural)	Polygonal	20–30	20
	Wool (sheep)	Oval	12–80	22–26
Silicate	Glass	Circular	6	0

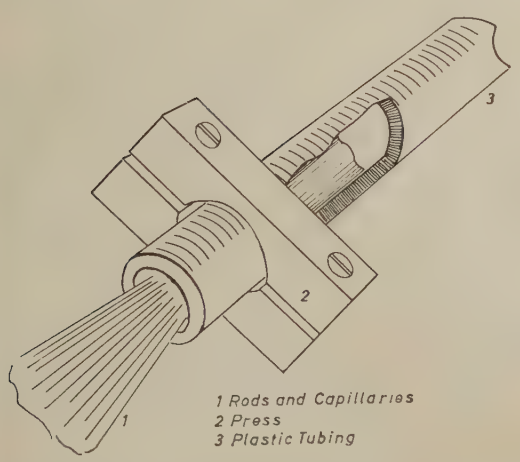


Fig. 1. Vide Text

Method 3

The dislocation of wound fibers can be avoided altogether by giving the winding spindle the shape of a paddle wheel, the blades being as shown in fig. 2.

The back and forth movement of the thread on the original bobbin is used here in distributing the fibers uniformly within the bore of the blade. Polished guides intercept the unwinding yarn at any position, feeding it through a slot into the bore. Upon completion of winding, the slot is closed, and

the fiber tuft segmented between neighboring blades. The resulting fiber bundles (framed by the blades) are dipped into a swelling liquid. On drying after this treatment, the fiber packs shrink. Becoming quite compact, they can be easily removed from the blades and inserted into filter plates.

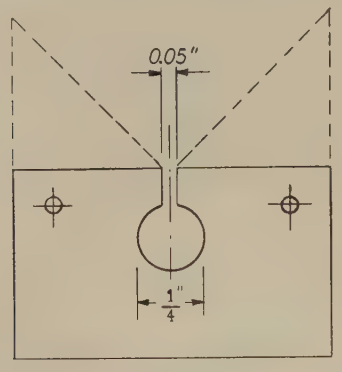


Fig. 2. Winding Plate

Other Methods

In case of manufacturing in large quantities, fibers may be coming in endless ropes, tows, wicks—from multitudes of spools or spinnerettes, using textile procedures, e. g. as in the industries of weaving, of knitting, of automobile tires, cigarette filter tips, etc. Other possibilities are: extruding or press-molding thermoplastic or thermo-setting materials around fiber tufts.

Recommendations

The fibers should be free of surface coatings (sizings, etc.—see Chapter III, Section [C]). Dust must be kept out especially while winding. Before pulling a tuft into the tube it should be immersed in some inert liquid: glass, "Dacron", "Nylon", "Orlon", for instance, in water; Cellulose Acetate, "Viscose" and "Rayon" for instance in isopropyl alcohol. This provides for a lubricant when pulling and to some extent brings about parallel arrangement of the fibers by capillarity.

II. Geometry of Capillary Fiber Filters

The great advantage of capillary fiber (and other) filters over those of any other kind used until now is that they can be treated geometrically. As represented in fig. 3, two regular packings are possible for cylinders of uniform thickness. The shapes of capillaries in both packings are such that the effective openings will fall somewhere within the limits of cases (*A*), (*B*), (*C*), and (*D*), shown in fig. 4. Table *2* contains information about these four classes of pores.

In fig. 5, a diagram of rates of flow vs % ratios of cross-sections shows the interplays

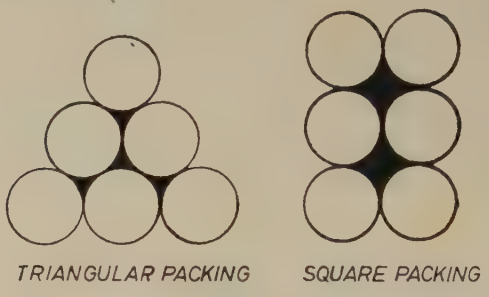


Fig. 3. Regular Packings of Cylinders

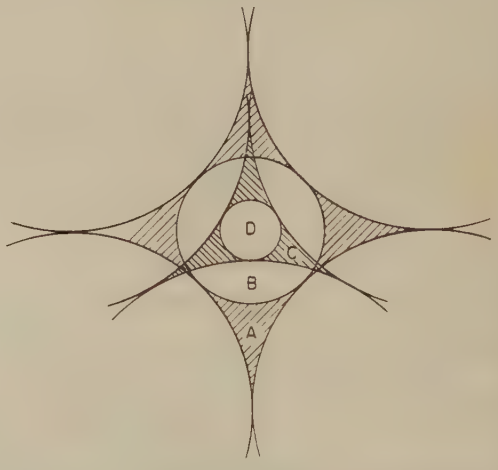


Fig. 4. Shape of Channels in Square (*A*) and Triangular (*C*) Packings of Capillary Filters and their smallest possible "Operating" Cross-Sections (*B*) and (*D*)

of geometry and other factors in capillary filters and allows to determine their constitution from measured performances.

The abscissae in this diagram result from dividing the total cross-section of all cylinders in a filter by the total area of the latter. The ordinates are ratios of observed rates of flow vs those theoretically expected for class (*C*) holes.

Line "*A-C*-100" represents regular packings: pure square at "*A*" pure triangular at "*C*"; mixtures of square and triangular in varying proportions between "*A*" and "*C*"; triangular; deformed plasticly between"*C*" and the origin.

This ideal scheme will be influenced by many factors. Swelling beyond slight contact

Table 2
Characteristics of triangular and square packings in capillary filters

Filter Parameters	Numerical Factors Square Packings (*A*) & (*B*)	Triangular Packings (*C*) & (*D*)
Highest number of undistorted 10 micron diameter cylinders per hole of 10 mm diameter	7.84×10^5	9.06×10^5
% Ratio of cross sections cylinders/tube lumen	78.4	90.6
Number of pores per cylinder	1	2
Ratio of diameters pores/original undistorted cylinders	(*A*) 0.523 (*B*) 0.415	(*C*) 0.226 (*D*) 0.155
Note: We assign to pores (*A*) and (*C*), the diameters of circles equal in area to channels *A* & *C* of figure 4.		
Ratio of cross-sections pores/original undistorted cylinders	(*A*) 0.274 (*B*) 0.172	(*C*) 0.0512 (*D*) 0.0240
Total Flow: 31.7 mm² filter (ml/water/24 h/100 cm water head; *Poiseuille*'s Formula*) with: $L = 1$ cm; Y = viscosity of water; N = number of fibers.)	(*A*) $\frac{1.57 \times 10^6}{N \times Y}$ (*B*) $\frac{0.623 \times 10^6}{N \times Y}$	(*C*) $\frac{1.47 \times 10^5}{N \times Y}$ (*D*) $\frac{0.314 \times 10^5}{N \times Y}$
Ratio of Total Flows (based on flow for (*C*) set equal 1)	(*A*) : 10.6 (*B*) : 4.23	(*C*) : 1 (*D*) : 0.214

*) See Section III (*C*).

will shift to the right the fiber vs lumen ratio of these filters: e. g. an increase of cylinder diameter by 5.1% from 12.7 to 13.348 microns, reduces the "effective" diameter of pores 10 times from 2.876 to 0.2876 microns, and the flow to one ten-thousandth of its original volume!

Plugging may also be due to impurities deposited at the walls of the capillaries. Cylinders may also be more or less plastic. Under pressure their circular cross-section may be squeezed to angular shapes. Permanent plastic flow (or temporary elastic deformation) must occur in filters whose cylinder/lumen ratio exceeds 90%. Electrical charges at the cylinder surface may interfere.

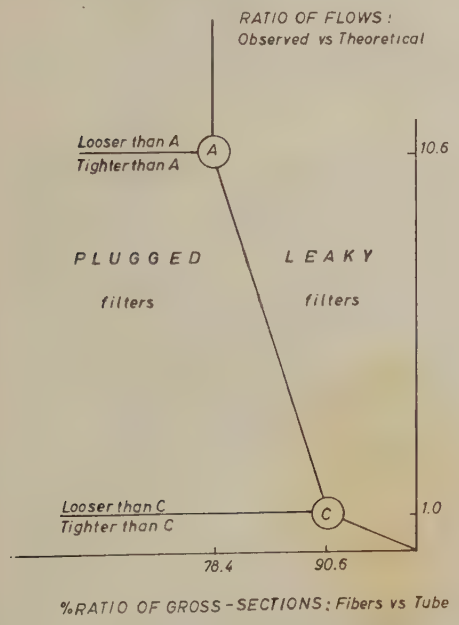


Fig. 5. Packing Diagram of Capillary Fiber Filters

At the boundary line between the cylinder tuft and the supporting frame, the sizes of pores deviate from those of regular pores in the center; their effect on the flow will be negligible, however (— 0.16% in square packings and + 0.3% in triangular).

III. Experimental Investigation of the Structure of Fiber Filters

The range of pore widths in capillary filters is wide. The largest practically used will logically border on 50 microns, which is the minimum mesh in sieves manufactured mechanically; while the smallest will be close to atomic distances in crystals. Using commercially available Acetate, "Bemberg", "Dacron", glass, "Nylon", "Orlon", and "Rayon" fibers we have attempted to cover this range, by building sets of filters, some of which were shaped as in Fig. 1, and had the following dimensions (in millimeters):

Tubing – I. D. = 6.35
Wall thickness = 1.5
Fibers – Length of the brush = 8
Compressed Zone = 10
Loose end in tubing = 8
Clamp – Width = 10
flush with end of tubing.

Others were as described in section (*e*) of this chapter.

Several experimental approaches were then used in seeking evidence for the distribution, the shape and size of pores in capillary fiber filters.

a) Number of Fibers Packing a Hole of 6.35 mm Diameter

Table 2 shows 9.06/7.84 (or some 14.3%) as the difference between square and triangular packings. Since deviations in fiber diameters are of the same order of magnitude, fiber counts can hardly be indicative of the kind of packing present in the filter.

b) Microphotographs

Fig. 6 shows microphotographs of our filters. "Acetate", "Bemberg" and glass were taken in transmitted light; "Dacron", "Nylon", "Orlon" and "Rayon" ("Viscose") in reflected.

Optical contrasts were produced by filling the pores with PbS, precipitated *in situ* by first soaking the porous mass in a 10% water solution of lead acetate and then dipping into a 10% solution of Na_2S. Immediate rinsing with water gave light precipitates required for reflection microscopy, whereas more darkening for work with transmitted light resulted from longer action of the sulphide.

Except for a negligible number of isolated spots, where structures of class (*A*) are detectible, the packings of all our fibers are triangular. The pores are in three characteristic conditions however: perfectly preserving their initial geometry in the glass filter; moderately deformed and reduced by plastic flow in "Dacron", "Nylon", "Orlon"; squeezed by swelling to narrow gaps in ("Acetate"), "Bemberg" and "Rayon". This points to three distinct classes of capillary fiber filters, in good agreement e. g. with the rate of flow through them. [Look at sections (*c*), (*d*), and (*e*)].

c) Rates of Flow and Pore Widths in Glass Fiber Filters

Flow through capillaries is defined by *Poiseuille*'s equation:

$$r^4 = \frac{8 \cdot L \cdot H \cdot V}{\Pi \cdot P \cdot t}, \qquad [1]$$

where: r = radius of the capillary (cm)
L = length of the capillary (cm)
H = viscosity of the fluid (poises)
V = transferred volume (ml)
P = pressure on the fluid (dynes/cm²)
t = time of flow (sec).

Glass remains unchanged in contact with water (Table 1 and Fig. 6), and seems most appropriate for checking whether Eq. 1 is applicable in capillary filters and also whether our filters are reproducible. This was done on 6 series of 5 filters each, prepared identically by Method 2.

The results are shown in Table 3.

The reproducibility seems satisfactory. As to the sizes of pores, only in the "Silionne" series are the measured diameters close to the theoretical. We attribute the discrepancies in the others to fiber "sizings" (starch-oil mixtures used to smoothen textile operations). We desized the "Silionne" filters by dipping for 72 hours in a H_2SO_4-$K_2Cr_2O_7$ cleaning solution, whereas the others were extracted for 24 hours with benzene and then hydrolyzed for two weeks with 10% H_2SO_4. These latter treatments did not remove the coatings completely, as shown by bacterial growth in all 25 filters (to prevent their plugging by microorganisms we had to use an anti-septic fluid: water + 1% formol + 1% phenol).

Table 3

Diameters of Pores in Filters of Various Glass Fibers

Fibers	Parameters	*Filters* 1	2	3	4	5
"Silionne" ES 3 360 NC	Flow	12	7	7	7	7
	Pore Diam.					
1,980,000 fibers	Obs.	1.02	0.888	0.888	0.888	0.888
Diam. = 3.6 microns	Theor.	0.875	0.882	0.885	0.875	0.855
"Fiberglass" ECD 900 1/0 1.0Z	Flow	49	49	69	63	56
	Pore Diam.					
816,000 fibers	Observ.	1.95	1.95	2.12	2.07	2.01
Diam. = 5.8 microns	Theor.	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31
"LOF" 900 1/0 1.0 TPI	Flow	43	52	46	42	46
	Pore Diam.					
960,000 fibers	Observ.	1.82	1.86	1.84	1.80	1.84
Diam. = 5.32 microns	Theor.	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
"LOF" 225 1/0 1.0 TPI	Flow	62	62	70	72	62
	Pore Diam.					
480,000 fibers	Observ.	2.36	2.36	2.44	2.44	2.36
Diam. = 7.70 microns	Theor.	1.74	1.74	1.74	1.74	1.74
"LOF" 150 1/0 1.0 TPI	Flow	82	79	72	92	88
	Pore Diam.					
352,000 fibers	Observ.	2.74	2.72	2.64	2.80	2.78
Diam. = 8.84 microns	Theor.	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
"LOF" 75 1/0 1.0 TPI	Flow	170	142	143	106	141
	Pore Diam.					
163,200 fibers	Observ.	3.96	3.80	3.80	3.54	3.80
Diam. = 13.4 microns	Theor.	3.03	3.03	3.03	3.03	3.03

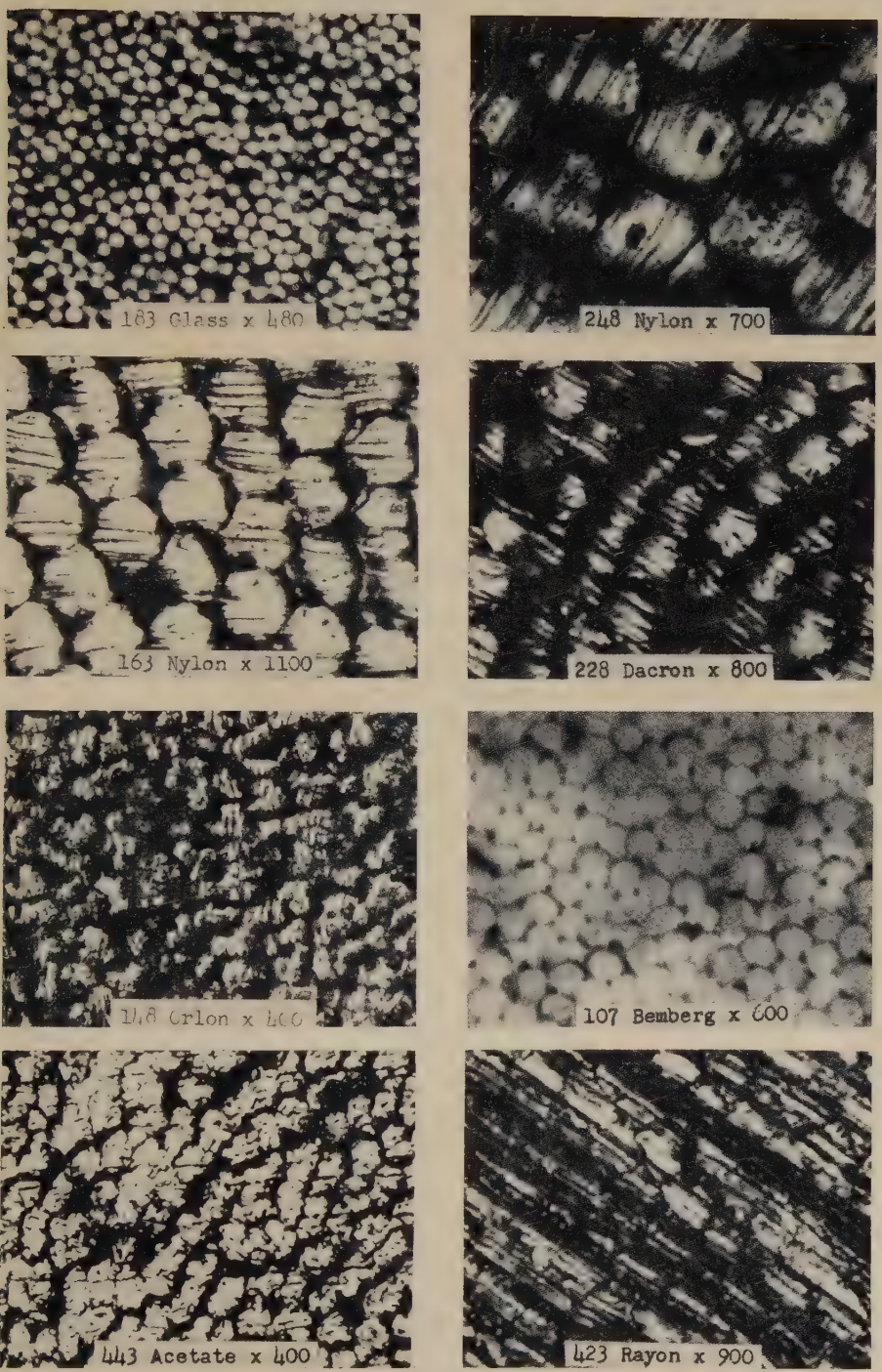

183 Glass x 480
248 Nylon x 700
163 Nylon x 1100
228 Dacron x 800
148 Orlon x 400
107 Bemberg x 600
443 Acetate x 400
423 Rayon x 900

Fig. 6. Vide Text

These findings throw light on the decrease of flow through glass filters, which in "Nature" (1) we attributed to water absorption by glass walls.

d) Rates of Flow and Pore Widths in "Acetate", "Dacron", "Nylon", and "Orlon" Fiber Filters

This group shows some swelling (Table 1) and plastic deformation (fig. 6), so that calculations cannot be based on original diameters. But, certain simple and physically plausible assumptions about the effective thickness of the fibers yield theoretical pore diameters remarkably close to the observed in tables 4, 5 and 6.

Table 4

"Dacron" (DUPONT) 70-34-0-5600 Semi-dull. Shape of fibrilla: circular. Diameter: 14.5 microns

Filter		Pore Diameter		Assumed
Number of Fibers	Area (mm)	Observed (microns)	Theoretical (microns)	Fiber Diameter
190,000	32.2	2.9	3.14	14
184,000	31.4	3.3	3.3	14
177,000	31.4	3.8	3.88	14
170,000	32.2	3.9	3.92	14.5
163,000	32.7	3.8	3.90	15
150,000	33.3	4.8	4.84	15
143,000	31.8	4.9	5.0	15.3

The filters were wound from a large bobbin in the order as shown in the table and the fiber diameters are assumed to change progressively. We conclude that *Poisseuille*'s equation is applicable to these filters, if one takes into account the reduced size of pores. Tables 5 and 6 lead to the same conclusion.

Table 5

"Nylon" (DUPONT) 20-20-3/4Z-209. Shape of fibrilla: circular. Diameter: 11.14 microns

Filter		Pore Diameter	
Number of Fibers	Area (mm)	Observed (microns)	Theoretical (microns)
250,000	33.3	2.9	2.81
230,000	31.4	3.3	3.14
220,000	31.4	3.4	3.71
210,000	32.2	3.9	4.52
200,000	30.2	3.5	4.38
190,000	33.3	4.6	5.88
180,000	31.8	5.1	5.92
170,000	31.4	6.4	6.4
160,000	31.4	7	6.93

Assuming swelling of the fibers to 12.4 microns diameter and an even distribution of pores over the filter area.

Table 6

"Orlon" (DUPONT) 75-30-0.3Z-type 81. Shape of fibrillae: "Dog Bone". Diameter: 2. × 12.5 microns

Filter		Pore Diameter	
Number of Twin Fibers	Area (mm)	Observed (microns)	Theoretical (microns)
66,000	45.5	4.04	4.48
63,000	43.3	4.06	4.50
57,000	40.4	4.16	4.58
55,500	39.6	4.44	4.60
54,000	39	4.34	4.62
52,500	37	4.58	4.58
49,500	36.5	4.28	4.64
48,000	34.9	4.52	4.64

For these filters we assume that, due to swelling and plastic deformation, each fiber acts as a single rod rather than as twin cylinders.

Remarks

(i) In the fiber code the first number gives the "deniers" (multiples of 0.05 gr., which 450 meters of the fiber weigh); the second place is assigned to the number of elemental filaments in the yarn; the third is indicative of the number of twists per inch, the letters *S* and *Z* indicating right or left hand coiling; further figures are for the manufacturers' own designations (glass fibers are codified differently).

(ii) The characteristics of the fibrillae under the table headings are as given by the manufacturer. As specific gravities we have used for: "Acetate" – 1.33; "Dacron" – 1.38; glass – 2.54; "Nylon" – 1.14; "Orlon" – 1.14; "Rayon" – 1.52.

Table 7 shows other filters of the same kind.

Table 7

Pore Widths of "Acetate", "Dacron" and "Nylon" Filters

Fibers			Filter Area mm²	Observ. Pore Widths (microns)
Designation	Number	Diameter (microns)		
"Acetate" 75-50-0	180,000	12.6	29.25	2.1
(DUPONT) Bright	120,000	12.6	30.2	5.8
75-50-2S	230,000	12.6	31.4	1.1
Semi Dull	180,000	12.6	33.3	1.8
"Dacron" 70-34-0-5700	177,000	14.6	32.2	3.8
Dull	129,000	14.6	31.4	5.1
40-27-0-5600	238,000	12.3	30.2	3.1
Semi dull	173,000	12.3	31.4	4.8
"Nylon" 7-1-0-0-200	60,000	29.5	35.2	3.5
(DUPONT) Semi dull	36,000	29.5	33.3	5.8

e) Rates of Flow and Pore Widths in "Rayon" Fiber Filters

Fig. 6 shows "Rayon" fibers swollen to something like hexagonal columns. The microphotos remind one of "tile pavements". The "triangular" channels, originally located between the fibrillae, are squeezed to straight gaps finer than the original pores by several orders of magnitude. In such a structure the total pore owned by each cell extends over three of its sides, equaling 3.14 R (R = "radius" of the hexagon in cm).

Extrapolating *Poiseuille*'s equation to this case, we substitute K cylindrical channels for each gap. If the diameters ($2r$) of such channels equal the widths of the gaps, $K = \frac{3.14\,R}{2r}$. Then we assume for these K channels, or for each fiber in the filter, that the flow is:

$$V = \frac{\Pi \cdot P \cdot t \cdot r^4 \cdot K}{8 \cdot L \cdot H} = \frac{\Pi^2 \cdot P \cdot t \cdot r^3 \cdot R}{16 \cdot L \cdot H}$$

per fiber.

From where:

$$r = \left(V \cdot \frac{16 \cdot L \cdot H}{\Pi^2 \cdot P \cdot t \cdot R} \right)^{1/3}.$$

Table 8
Pore Widths of "Rayon" Filters

Fibers Designation	Number	Diameter (microns)	Filter Area (mm^2)	Observed Pore Widths (microns)
"Rayon" 50-36-44-HH (BEMBERG)	108,000	11.36	29.75	6.2
	151,000	11.36	31.4	2.0
"Rayon" 100-60-2.5S (DUPONT) Bright	84,000	12.4	31.4	5.14
	132,000	12.4	31.4	1.6
"Rayon" 100-60-2.5Z (DUPONT) Dull	96,000	12.5	30.8	4.1
	126,000	12.5	31.4	1.9
"Rayon" 50-36-44-HH (BEMBERG)	213,000	11,36	24.5	0.022–0.026
"Rayon" 100-60-2.5S (DUPONT) Bright	219,000	14.5	25	0.0122–0.0154
	234,000	14.5	26.9	0.0118–0.0149

Table 8 shows filters with pores covering the wide range between 6 and .012 microns, prepared by packing increasing numbers of "Rayon" fibers per unit of filter cross section. These filters varied in shape and in the method of manufacture, as specified below.

The filters counting 84,000 to 151,000 fibers were built and tested as usually (method 1, figures 1).

The "BEMBERG-Rayon" filters and the "DUPONT-Rayon" filters listed in the bottom section were prepared by method 3, submitting them to several swelling-shrinking cycles (after each additional shrinking the filter tufts fit progressively smaller bores). These two kinds of filters operate under higher pressure using for instance, a pressure chamber. Pore sizes seem somewhat sensitive to filtration pressures, e. g. in the "BEMBERG-213,000" at 3.42×10^7 and 6.84×10^7 dynes/cm^2: 0.026 microns; at 10.5×10^7 and 15.07×10^7 dynes/cm^2: 0.022 microns.

But is it permitted at all to consider "sub-ultra filters" as pure capillary systems?

In swelling "Rayon" (and other fibers) water penetrates into the bulk of the substance; therefore, the fibrilla itself may become conductive for water. It is possible that our swollen filters conduct not only through the gaps, but also through the massive hexagons, in which case the yields should be higher than calculated—or the gap widths smaller than determined from the yields.

IV. Filtration

a) Particles of Known Size

Bacteria, viruses, colloidal dispersions, micelles, macromolecules, ions fall by size within the pore-range of the above capillary systems and it is anticipated that separations of these various groups and fractionations within them will be performed by our new technique. Logically one should use such corpuscles even for pore calibrations and for the study of filter performances in general. We intended to do so, but unfortunately their dimensions are far from being definite and stable. Ions hydrate, molecular weights reflect only vaguely molecular sizes, dispersed particles often split, others associate or polymerize, colloids coagulate, bacteria form spores, filter materials react with some. Each kind of corpuscle is an individual case to be handled by special apparatus and techniques.

In this laboratory, where the fiber filters originated in our endeavor to strip mechanically ions from aqueous solutions, techniques are available only for the treatment of brines. Thus, though series of capillaries decreasing stepwise in size are being produced on the way towards the ultimate performance, intermediate filtrations could not be attempted, which confined our study to microscopy, the measurements of flow rates described above, plus a tracer technique and attempts in cleaning plugged capillaries of sections (*b*) and (*c*) both in this chapter.

But other laboratories, scientific, technical, domestic, in command of the experience required to fractionate those touchy particles, should use our filters. In the hope to stimulate them by prospects of simplification and reduction of costs, we publish our incomplete findings.

b) Tracers

Depositions of iron oxide proved helpful in detecting features of flow. We produced them by conveying neutral ferri-salts solutions through several of our filters, which were then sliced along their axis and perpendicular to it, for stereomicroscopy.

Our findings, given in fig. 7, can be summarized as follows:

The tube-fibers boundary is leak proof except in No. 381.

The densest packing of fibers is at the periphery in the immediate vicinity of the tube (exceptions, Nos. 221 and 381).

The brush keeps back impurities. In most filters (141, 201, 301, 321, 341, 361) the part of the brush adjacent to the constriction (approximately 0.5 mm thick), remains uncontaminated, being almost as compact as the constricted zone.

The flow was uniform throughout the entire cross-section of 241, 301, 321, 341, 361, 381, 401. The other cross-sections show spots of faster flow (as indicated by shading).

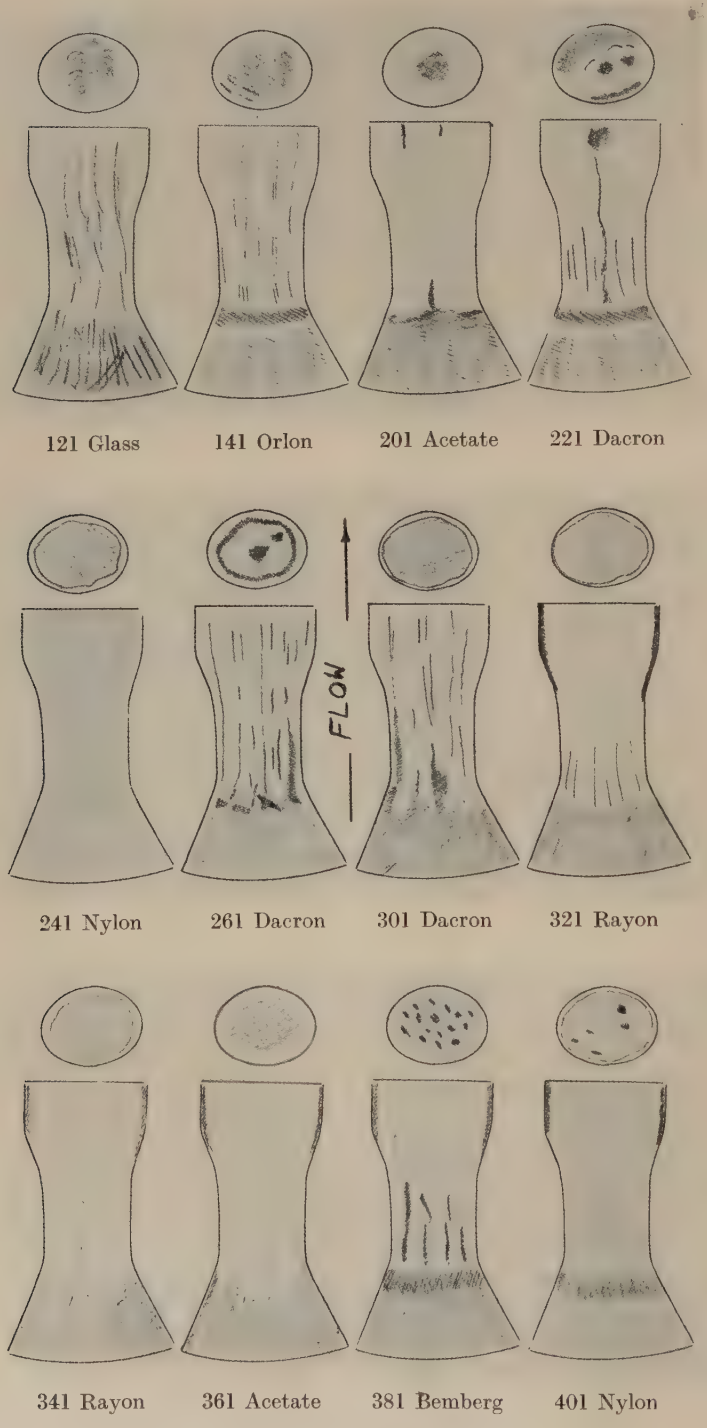


Fig. 7. Vide Text

c) Maintenance of Capillary Filters

Being protected by the sieving "brush", capillary filters become plugged only when precipitations, coagulations, etc., occur within the capillary ducts. Their unplugging can be brought about by dissolving, using chemicals which do not affect the filter fibers.

In our experience 1% HCl and sulfuric acid up to 5% can be used with "Dacron" glass, "Nylon", "Orlon" and "Rayon"; "Acetate" fibers do not withstand acid cleaning. Alkali solutions are unsafe with any of the above fibers. Na_2HPO_4 seems to increase the swelling. A "deruster" (composed of 450 gr. $NaHF_2$; 18 gr. citric acid; 40 liters of water), very active in removing deposits of iron oxide, effectively unplugs "Acetate", "Dacron", "Nylon" and "Orlon"; it seems to hydrolize "Rayon"; glass filters are obstructed by SiO_2 precipitating from it.

"Sizings" with which textile fibers are coated to smoothen milling operations (spooling, weaving, knitting, etc.) are most disturbing in capillary filtration. They carry impurities right into the channels which, being foodstuffs (gelatin, oils, starch, soaps–), promote the growth of microorganisms. In filters similar to those of table 4–7, after some 2 months of siphoning distilled water, the rates of flow dropped practically to zero, due to heavy

contamination by bacteria and yeast, a sticky and slimy jelly coating the fibers.

Saturated solution of NaCl, did not provoke spore formations and elimination of microorganisms. 2% of formaldehyde and 1% of $CuCl_2$ brought the yields up considerably, but not as high as expected. The microorganisms were poisoned, but the "sizings" were not removed.

Hydrochloric acid ($^1/_2$%), effective in hydrolyzing starch, added to the $CuCl_2$ solution, brought the yields slowly to levels as shown in tables 4 through 7.

Unsized fibers should be used in manufacturing capillary filters.

Acknowledgement

The authors are indebted to the following firms for generous contributions of fibers and chemicals:

American Bemberg Company – American Cyanamid Company – American Viscose Corporation – Bakelite Company – Barrett Chemicals, Inc. – Carl H. Biggs, Inc. – Ciba Company, Inc. – Columbian Carbon Company – Dow Chemical Company – Dow-Corning Corporation – DuPont de Nemours and Co. – Filtros, Incorporated – Firestone Plastics Company – B. F. Goodrich Chemical Co. – Irvington Varnish & Insulator Co. – Johns-Mainville Corporation – Kay-Fries Chemicals, Inc. – Kessler Chemicals Company – Koppers Company, Inc. – L. O. F. Glass Fiber Company – A. I. Lynch & Company – Monsanto Chemical Company – Montrose Chemical Company – Mycalex Corporation of America – National Plastic Products Co. – National Starch Products Company – Nopco Chemical Company – North American Rayon Corporation – Owens-Corning Fiberglass Corp. – Chas Pfitzer and Company, Inc. – Reeves Brothers Incorporated – Resistoflex Corporation – Rohm and Haas Company – Saran Yarns Company – Shawinigan Products Company – Snia Viscosa – Société Du Verre Textile – Virginia Carolina Chemical Corp. – Western Package Products.

Summary and Conclusions

Capillary filters result from arranging solids of elemental geometrical shape to regular patterns, e. g., sheets to stacks, rods to bundles, etc.

Of all the filters used until now, they are the first to permit computations, pore counts, etc.

Bundles of cylinders of tiny uniform diameters can be manufactured from textile fibers using various winding and other techniques.

The distribution, shape and size of pores in such capillary fiber filters are mainly determined by the packing, the diameter, the plastic, and swelling characteristics of the fibers used.

As obvious from microscopy, from measurements of rates of flow, and from tracer techniques, the pores of capillary fiber filters are in 3 characteristic conditions; preserving perfectly their initial geometry in glass filters; moderately deformed in "Dacron", "Nylon", "Orlon"; squeezed to narrow gaps in ("Acetate" and) the "Rayons".

Theoretically there is no upper limit for pore sizes in such filters, whereas the smallest will border atomic distances in crystalline lattices. The pore sizes obtained by us experimentally are:

7–3 microns in "Dacron", "Nylon", "Orlon"
6–2 microns in "Acetate"
4–0.9 microns in glass
6–0.022 microns in "Bemberg-Rayon"
5–0.012 microns in "Viscose-Rayon".

We hope that our filters will introduce the element of high selectivity in fractionation by size (filtration, diffusion, sieving, skimming) and by this open new avenues in the isolation and identification of microorganisms, viruses, colloidal dispersions, macromolecules, etc. In the realm of true solutions they should function as osmotic membranes, molecular and ionic exchangers, etc.

Zusammenfassung

Man erhält Kapillarfilter durch Anordnung von Festkörpern mit gewisser geometrischer Grundgestalt zu regulären Gittern, z. B. Plättchen zu Stapeln, Stäbchen zu Bündeln usw.

Von allen bisher gebrauchten Filtern erlauben erst diese Berechnungen, Porenzählung usw.

Bündel von Zylindern von sehr geringen gleichmäßigen Durchmessern können aus textilen Fasern hergestellt werden.

Die Verteilung, Gestalt und Größe der Poren in solchen Kapillar-Faser-Filtern sind im wesentlichen durch die Packung, den Durchmesser, das plastische und Quellungsverhalten der Fasern bestimmt.

Wie aus mikroskopischen Untersuchungen, Messungen der Durchlaufgeschwindigkeiten und der *Tracer*-Technik zu erkennen, unterscheiden sich drei charakteristische Fälle. In Glasfiltern ist die anfängliche Geometrie der Fasern vollkommen erhalten. In Filtern aus "Dacron", "Nylon" und "Orlon" sind sie leicht verformt. In Filtern aus "Azetat" und „Rayon" sind sie zu schmalen Durchgangsspalten zusammengequetscht.

Theoretisch gibt es keine obere Grenze für die Porengrößen in solchen Filtern. Die kleinsten Poren erreichen atomare Dimensionen in kristallinen Gittern. Porengrößen, die von uns experimentell erreicht wurden, betragen 7–3 Micron in "Dacron", "Nylon" und "Orlon", 6–2 Micron in „Azetat" und 4–0,9 Micron in Glas. 6–0,022 Micron in Bemberg-Seide, 5–0,012 Micron in Viskose-Seide. Diese Filter stellen eine Möglichkeit für hohe Selektivität bei Fraktionierung nach Größe (Filtration, Diffusion, Siebung, Seihen) dar und eröffnen Ausblicke für Trennung und Identifikation von Mikroorganismen, Viren, kolloidalen Dispersionen, Makromolekülen usw. Im Gebiet der echten Lösungen sollten sie als osmotische Membranen-Molekular- und Ionenaustauscher dienen können.

References

1) *Lev Akobjanoff*, "Capillary Filters of Known (and Adjustable) Pore Size", Nature **178**, 1041 (1946).

2) *Lev Akobjanoff*, "Desalting Sea Water by Capillarity", Institute of Engineering Research, University of California (Berkeley), Series No. 75, Issue No. 7, (June 1957) (Microfilm copies recently made available by: Library Photographic Service, General Library, U. of Calif., Berkeley 4, California, U.S.A.).

Aus dem Laboratorium für Kolloidchemie des Chemischen Instituts der Rumänischen Akademie Bukarest (Rumänien)

Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme Seifen-Kresol-Wasser

IX. Oberflächenspannung der kresolierten Seifenlösungen in Gegenwart von freien Fettsäuren

Von E. Angelescu und Y. Davidescu

Mit 4 Abbildungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 22. Oktober 1958)

Um das in unseren früheren Arbeiten (1) gestellte Problem näher zu untersuchen, wurde der von den Palmitinsäure- und Stearinsäure-Gruppen ausgeübte Einfluß erforscht. Die Änderung des Dispersionsgrades der Systeme Seifen-Kresol-Wasser wurde durch Messung der Oberflächenspannung in Gegenwart von steigenden Mengen der betreffenden freien Fettsäure untersucht (Tab. 1).

Tabelle 1
Na-Palmitat und Palmitinsäure

Na-Palmitat	Palmitinsäure	Oberflächenspannung dyn.cm^{-1} 60°C	50°C	40°C
0,10 n	—	30,1	29,2	28,2
	0,00375 n	28,4	28,5	29,0
	0,00620 n	27,4	27,9	28,2
	0,00750 n	26,1	26,6	26,7
	0,0100 n	26,1	25,5	25,1
	0,0125 n	24,9	24,9	25,3
0,20 n	—	31,0	30,2	30,2
	0,005 n	30,3	30,0	30,4
	0,010 n	28,6	28,1	28,6
	0,015 n	27,0	26,6	27,0
	0,020 n	26,0	25,5	25,5

Auch wurde der Einfluß der drei isomeren Kresole auf die Oberflächenspannung von wässerigen Seifenlösungen mit Überschuß von Fettsäure bestimmt, um die Folgerungen zu prüfen, zu welchen uns die Untersuchung der Oberflächenspannung von kresolierten Seifenlösungen führte (1).

Zu diesem Zwecke wurden Systeme untersucht, die einen Überschuß von $^1/_{10}$ freier Fettsäure im Verhältnis zu der Molekularkonzentration der Seife, sowie verschiedene Mengen der drei isomeren Kresole, enthalten (Tab. 2–3). Die Oberflächenspannung von Na-Stearat-Stearinsäure-Kresol und Na-Palmitat-Palmitinsäure-Kresol wurde bei mehreren Temperaturen zwischen 40 und 60°C gemessen. Oleat und Ölsäure enthaltende Systeme konnten nicht untersucht werden, da sie Emulsionen bilden.

Die verwendeten Substanzen waren Produkte von der Firma de Haën p. a., in bidestilliertem Wasser gelöst. Die Lösungen wurden mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1°C thermostatiert.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung wurde nach der stalagmometrischen Methode vorgenommen, mit einer Toleranz der Bestimmungen von $\pm$ 0,3%.

Tabelle 2
Na-Stearat 0,10 n + Stearinsäure 0,01 n und Kresol

Kresol	%	Oberflächenspannung dyn. cm^{-1} 60°C	50°C
	—	24,9	26,6
ortho	1,45	27,2	27,1
	2,48	29,9	29,8
	4,80	32,3	32,3
	7,30	32,8	32,8
meta	1,34	27,2	27,1
	2,51	29,2	29,2
	4,67	30,5	30,2
	6,69	30,5	30,2
para	1,19	25,8	25,3
	2,43	28,0	28,1
	4,70	28,9	28,7
	7,12	29,2	28,7

Tabelle 3
Na-Palmitat + Palmitinsäure und *o*-Kresol

Na-Palmitat	Palmitinsäure	*o*-Kresol %	Oberflächenspannung dyn. cm^{-1} 60°C	50°C	40°C
0,10 n	0,01 n	—	26,1	25,5	25,1
		1,29	28,2	27,9	27,8
		2,46	30,1	29,8	30,1
		4,72	31,5	31,3	31,7
		7,13	31,8	31,9	32,2
0,15 n	0,015 n	—	26,1	25,5	25,5
		1,25	27,8	27,6	27,8
		2,43	28,9	28,9	28,8
		4,72	30,5	30,2	30,3
		7,29	30,7	30,7	30,9
0,20 n	0,02 n	—	26,0	25,5	25,5
		1,29	26,8	26,6	26,6
		2,51	27,6	27,9	27,8
		4,92	29,3	29,2	29,3
		7,45	30,8	30,5	30,4

Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in den Tab. 1 bis 3 sowie in den Abb. 1–4 wiedergegeben.

Steigender Überschuß von freier Palmitinsäure verursacht ein entsprechendes Sinken der Oberflächenspannung der Na-Palmitat-Lösungen. Wie bei den reinen Na-Palmitat-Lösungen, steigt auch die Oberflächenspannung der Na-Palmitat-Palmitinsäure-Lösungen mit der Temperatur (Tab. 1).

Die Oberflächenspannung der kresolierten Na-Palmitat-Lösungen sinkt in Gegenwart von Palmitinsäure (Tab. 3). Während die Oberflächenspannung von unkresolierten Seifenlösungen verschiedener Konzentrationen in Gegenwart freier Fettsäure fast unverändert bleibt, unterscheidet sich der Wert der Oberflächenspannung der verschiedenen Seifenkonzentrationen um so mehr, je größere Mengen Kresol dem System zugefügt werden. Bei gleichen Kresolkonzentrationen ist die Oberflächenspannung verdünnter Lösungen höher als diejenige der konzentrierten Lösungen (Abb. 1).

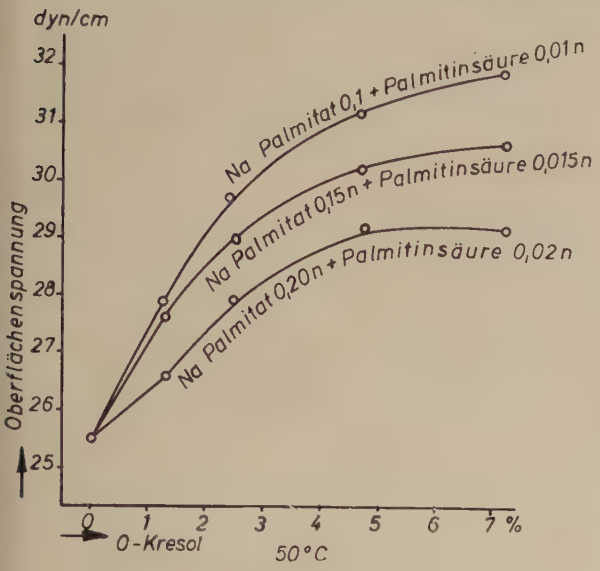


Abb. 1. Vgl. Text

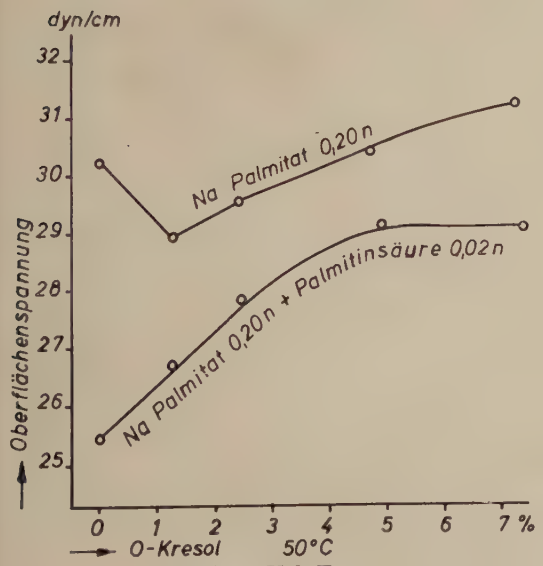


Abb. 2. Vgl. Text

Das Ansteigen der Oberflächenspannung mit dem Anwachsen der Menge des zugefügten Kresols ist stetig und verläuft viel steiler als bei den kresolierten Seifenlösungen ohne freie Fettsäure (Abb. 2). Der in Abwesenheit von Kresol zwischen der Oberflächenspannung der Na-Palmitat-Lösung und der Oberflächenspannung der Na-Palmitat-Palmitinsäure-Lösung festgestellte Unterschied von ungefähr 5 dyn/cm verringert sich mit ansteigender Kresolkonzentration, um bei 7% Kresol fast völlig zu verschwinden (Abb. 3).

Bemerkenswert ist das Verschwinden des charakteristischen Minimums der Systeme Seifen-Kresol-Wasser ohne freie Fettsäure (1), da die Oberflächenspannung in Gegenwart der Fettsäure mit dem Ansteigen der Kresolkonzentration stetig ansteigt (Abb. 2). Obwohl dieses stetige Ansteigen der Oberflächenspannung sich in manchen Fällen einer Geraden nähert, und zwar am meisten im Falle der 0,20 n-Lösung bei 60°C, wurde doch bei niedrigeren Temperaturen ein

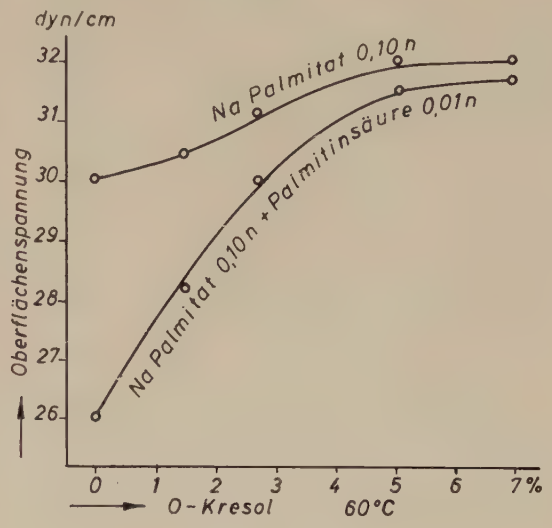


Abb. 3. Vgl. Text

leichter Knick in der Region des charakteristischen Minimums festgestellt (Abb. 1).

Hinsichtlich des von der Temperatur auf die Oberflächenspannung der Systeme Na-Palmitat-Palmitinsäure ausgeübten Einflusses stellten wir fest, daß in Abwesenheit von Kresol der Wert der Oberflächenspannung mit der Temperatur ansteigt; umgekehrt führt das Ansteigen der Temperatur zu einem Sinken der Oberflächenspannung im Falle der Systeme Na-Palmitat-Palmitinsäure mit hohem Kresolzusatz.

Die Stearinsäure verhält sich ganz anders als die Palmitinsäure (Tab. 2).

Durch Zufügen von Stearinsäure zu kresolierten Na-Stearat-Lösungen wird das charakteristische Minimum ausgeprägter und erscheint in Gegenwart der freien Fettsäure, selbst in den Fällen, in welchen die reine kresolierte Seifenlösung kein Minimum aufweist (Abb. 4). Ebenso wie bei kresolierten Na-Stearat-Lösungen in Abwesenheit freier Fettsäure wird das Minimum mit Sinken der Temperatur ausgesprochener; bei 60°C weist der betreffende Konzentrationsbereich nur einen Knick auf.

Während das Zufügen von Palmitinsäure den Wert der Oberflächenspannung von unkresolierten Seifenlösungen um 5 dyn/cm herabsetzt, ändert unter ähnlichen Verhältnissen die Stearinsäure die Oberflächenspannung der betreffenden Systeme fast gar nicht. In manchen Fällen und besonders bei niederen Temperaturen ist die Oberflächenspannung der Lösung in Gegenwart freier Fettsäure sogar höher als diejenige der reinen Seifenlösung (Abb. 4).

Die Gegenwart von Stearinsäure senkt die Oberflächenspannung der kresolierten Stearatlösungen, so daß ein Unterschied von ungefähr 2 dyn/cm weiter besteht. Dieser Unterschied ist beträchtlich größer als im Falle der Systeme Palmitat-Palmitinsäure-Kresol, bei denen annähernde Werte festgestellt wurden.

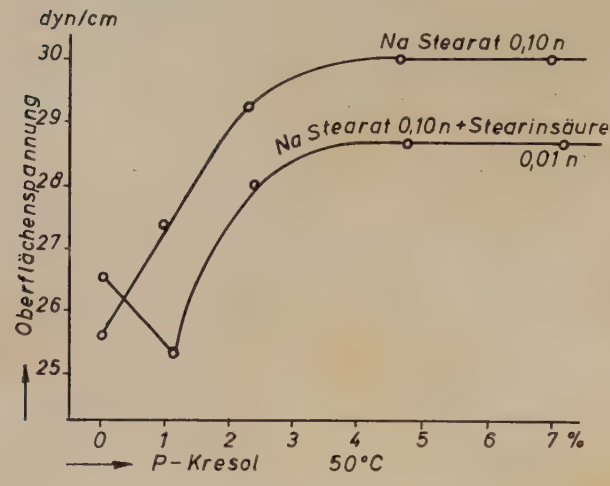


Abb. 4. Vgl. Text

Die drei isomeren Kresole erhöhen die Oberflächenspannung der Seifenlösungen in Gegenwart freier Fettsäure in der gleichen, auch bei den reinen Seifenlösungen festgestellten (1) Reihenfolge ortho > meta > para. Ebenso wie bei den reinen Seifenlösungen ist das Minimum am ausgeprägtesten in Gegenwart von *p*-Kresol, weniger in Gegenwart von *m*-Kresol und am wenigsten in Gegenwart von *o*-Kresol.

Diskussion der Ergebnisse

Wie bekannt, führt die Gegenwart von freien Fettsäuren in Seifenlösungen zur Bildung von „sauren Seifen", deren physikalisch-chemisches Verhalten sich von demjenigen der reinen Seifen beträchtlich unterscheidet. Diese „sauren Seifen" sind nicht in dem Sinne saurer Salze mehrbasischer Säuren zu betrachten, da nach *Prosch* (2) und mehreren anderen Forschern stöchiometrische Verbindungen von Seifen und Fettsäuren nicht nachzuweisen sind. Es handelt sich eher, nach *Leeten* (3), um lockere Adsorptionsverbindungen von neutraler Seife und freier Fettsäure. Lockere Kolloidstrukturen – nach *Honig* und *Singleterry* (4) durch Wasserstoffbrücken gebunden – bilden die Annahme, auf die wir unsere Erklärung der Versuchsergebnisse gründen.

Wie von einem von uns festgestellt wurde (5), beeinflußt die Gegenwart freier Fettsäure die Viskosität verdünnter Seifenlösungen nicht erheblich. Nur in Gegenwart von Kresol wird der Einfluß der zugefügten Fettsäure ausgeprägter, besonders im Bereich des Viskositätsmaximum; ebenso wird das Unterscheiden zwischen den von Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure hervorgebrachten Wirkungen erst durch die Gegenwart von Kresol möglich.

Die in vorliegender Arbeit angeführten Ergebnisse beweisen, daß die Oberflächenspannung der untersuchten Lösungen, zum Unterschied von deren Viskosität, sehr empfindlich bei Fettsäurezusatz variiert.

1. Ein Überschuß freier Palmitinsäure bewirkt ein Sinken der Oberflächenspannung von Na-Palmitat-Lösungen; der Wert der Oberflächenspannung ist annähernd der gleiche für Systeme mit verschiedener Seifenkonzentration in Gegenwart freier Fettsäure.

Das starke Sinken der Oberflächenspannung der Na-Palmitat-Lösungen in Gegenwart von Palmitinsäure läßt sich durch die dispergierende Wirkung der letzteren erklären. Komplexe, durch Wasserstoffbrücken gebildete Verbindungen saurer Seife können eine auflockernde Wirkung auf die Mizellen ausüben, ähnlich derjenigen, die von uns im Falle des Kresols vorausgesetzt wurde. Im Konzentrationsbereich von ungefähr 1,2% Kresol wird durch dessen dispergierende Wirkung auch das Sinken der Oberflächenspannung bewirkt (1). Jedoch bei ansteigender Konzentration ist das Verhalten von Kresol und Fettsäure verschieden. Während die durch Kresol bewirkte Solvatisierung der Partikeln ein Ansteigen der Oberflächenspannung, zugleich mit dem Ansteigen der Kresolkonzentration verursacht, sinkt die Oberflächenspannung stetig im Falle von ansteigendem Fettsäurezusatz. Das Sinken der Oberflächenspannung wird in diesem Falle durch die ansteigende Zahl kapillaraktiver Partikeln bewirkt, die sich weiter durch Dispergierung bilden. Eine ähnliche Wirkung der freien Fettsäure auf die Oberflächenspannung der Systeme Wasser-Na-Salze von Fettsäuren-Butanol wurde von *Bose* und *Mehrotra* bei Butanolkonzentrationen $< 10\%$ festgestellt (6). Diese Verfasser nehmen an, daß die freie Fettsäure in das Innere der Mizellen eingeschlossen wird, so daß deren Volumen mit der Konzentration freier Fettsäure ansteigt.

Es wäre noch zu bemerken, daß höchstwahrscheinlich die Fettsäure stark in die Oberfläche des Systems hineingedrängt wird, da ihr Charakter stärker hydrophob als derjenige der neutralen Seife ist.

Selbst wenn anfänglich die Seifenmizellen eine verschiedene Größe, je nach der Konzentration der Lösung, besitzen, führt doch

die Gegenwart der Palmitinsäure zu einem Gleichgewicht, das einen bestimmten, von der Seifenkonzentration unabhängigen Dispersionsgrad bewirkt.

2. Bei kresolierten Na-Palmitat-Lösungen verschwindet das charakteristische Minimum in Gegenwart freier Palmitinsäure.

Wir nehmen an, daß die von der Palmitinsäure bewirkte Dispergierung der Na-Palmitat-Lösungen so fortgeschritten ist, daß ein Kresolzusatz keine weitere Dispergierung mehr verursachen kann; dadurch erklärt sich das Verschwinden des charakteristischen Minimums der kresolierten Na-Palmitat-Lösungen in Gegenwart freier Palmitinsäure (Abb. 2).

Nur bei niedrigen Temperaturen und bei konzentrierten Systemen weist die Oberflächenspannungskurve einen Knick im Konzentrationsbereich von 1,2% Kresol auf.

3. Der Wert der Oberflächenspannung von Systemen Na-Palmitat-Palmitinsäure mit einer hohen Kresolkonzentration nähert sich demjenigen der Systeme, die keine freie Fettsäure enthalten.

Das hinzugefügte Kresol bewirkt nur Solvatisierung, indem es sich rings um die komplexen Partikeln aus saurer Seife gruppiert und dieselben aus der Oberfläche der Lösung verdrängt, wodurch es dem ganzen System seinen kapillaraktiven Charakter aufprägt, genau wie bei kresolierten Seifenlösungen ohne freie Fettsäure (1).

Die kresolische Solvathülle der aus saurer Seife gebildeten Partikeln ähnelt derjenigen, welche die reinen Seifenpartikeln bei großer Kresolkonzentration umhüllt. In beiden Fällen ist die Lösungsoberfläche größtenteils aus Kresol gebildet; aus diesem Grunde nähern sich die Werte der Oberflächenspannung.

4. In Gegenwart freier Palmitinsäure ist die Oberflächenspannung verdünnter Seifenlösungen höher als diejenige konzentrierter Seifenlösungen, die die gleiche Menge Kresol enthalten.

Genau wie bei den Systemen ohne freie Fettsäure ist das Auseinanderstreben der Oberflächenspannungswerte bei hoher Kresolkonzentration der der Seife entgegengesetzten Wirkung des Kresols zuzuschreiben. Das hinzugefügte Kresol hat die Möglichkeit, die Oberflächenspannung derjenigen Lösungen, die eine kleinere Menge Seife enthalten, mehr zu erhöhen als diejenige der konzentrierten Seifenlösungen.

5. Die Oberflächenspannung von Na-Palmitat-Palmitinsäure-Lösungen steigt mit der Temperatur an; in Gegenwart von Kresol in hoher Konzentration sinkt die Oberflächenspannung derselben Systeme mit Ansteigen der Temperatur.

Dieselbe Erscheinung wurde auch in Abwesenheit freier Fettsäure festgestellt (1). Die stark solvatisierten Na-Seifen verlieren einen Teil des Hydratierungswassers durch Ansteigen der Temperatur. Demzufolge fügen sich die Seifenpartikeln zusammen, ihre Zahl verringert sich, so daß auch die Kapillaraktivität des Systems sinkt.

Bei hohen Kresolkonzentrationen prägt das Kresol, durch die gebildete Solvathülle, seinen kapillaraktiven Charakter dem ganzen System auf, so daß die Oberflächenspannung mit Ansteigen der Temperatur sinkt, genau wie im Falle des reinen Kresols.

6. Bei niedrigen Temperaturen steigt die Oberflächenspannung von Na-Stearat-Lösungen, in Gegenwart von freier Stearinsäure.

Das unterschiedliche Verhalten der Stearinsäure von demjenigen der Palmitinsäure ist der größeren Länge der Kohlenwasserstoffkette zuzuschreiben. Wie *Shinoda Kozo* (7) errechnete, ändert sich die Oberflächenenergie stark mit dem Ansteigen der Kohlenstoffzahl der Kette.

Bei Lösungen reiner Seifen wurde festgestellt, daß das Stearin-Ion einen ausgeprägteren Kolloid-Charakter als das Palmitin-Ion bewirkt.

Durch Bildung komplexer Partikeln aus Na-Stearat und Stearinsäure wachsen die Mizellen an; deshalb ist auch bei niedrigen Temperaturen die Oberflächenspannung der sauren Seifenlösungen höher als diejenige der reinen Seifenlösungen.

7. Die Gegenwart freier Stearinsäure verstärkt die charakteristischen Minima der Oberflächenspannung von kresolierten Na-Stearat-Lösungen.

Da der Kolloidcharakter der betreffenden Lösungen in Gegenwart freier Stearinsäure ausgeprägter ist, wirkt sich die dispergierende Wirkung des Kresols stärker aus (1). Auf Grund dieses ausgesprochenen Kolloidcharakters erscheint das Minimum der Oberflächenspannung sogar dann, wenn in gleichen Seifenkonzentrationen, aber ohne freie Fettsäure, die gleiche Menge hinzugefügtes Kresol nicht die dem Minimum nötige Dispergierung bewirkt.

8. Das Minimum der Oberflächenspannung von kresolierten Na-Stearat-Lösungen in Gegenwart freier Stearinsäure ist bei niederen Temperaturen ausgesprochener; die Kresolisomerie verstärkt das Minimum in der Reihenfolge ortho < meta < para.

Die Wirkung des Kresols ist die gleiche wie in Stearat-Lösungen ohne freie Stearinsäure (1). Diese Wirkung ist stärker, wenn das System einen ausgesprocheneren Kolloidcharakter aufweist, also bei tieferen Temperaturen. *p*-Kresol dispergiert die Partikeln am meisten und o-Kresol am wenigsten; diese Befunde wurden durch die verschiedene sterische Konfiguration des Kresols sowie durch die in der gleichen Reihenfolge abnehmenden Werte der Dipolmomente erklärt.

9. Bei großen Kresolkonzentrationen sinkt die Oberflächenspannung der Na-Stearat-Lösungen in Gegenwart freier Stearinsäure.

Die kresolische Solvathülle, die die komplexen Partikeln saurer Seife umringt, ist nicht so vollständig wie bei reinen Seifenlösungen. Die Oberfläche der kresolierten Na-Stearat-Stearinsäure-Lösung enthält nicht nur Kresol, wie im Falle der kresolierten Na-Stearat-Lösung, sondern auch saure Seife, da die letztere einen stärker hydrophoben Charakter besitzt.

Zusammenfassung

Die Oberflächenspannung von kresolierten Palmitat- und Stearat-Lösungen in Gegenwart freier Fettsäuren zeigt folgendes:

Ein Überschuß freier Palmitinsäure bewirkt ein Sinken der Oberflächenspannung von Na-Palmitat-Lösungen; der Wert der Oberflächenspannung ist annähernd der gleiche für Systeme mit verschiedener Seifenkonzentration in Gegenwart freier Fettsäure. In Gegenwart freier Palmitinsäure verschwindet das charakteristische Minimum der Oberflächenspannung kresolierter Na-Palmitat-Lösungen. Der Wert der Oberflächenspannung von Systemen Na-Palmitat-Palmitinsäure mit einer hohen Kresolkonzentration nähert sich demjenigen der Systeme, die keine freie Fettsäure enthalten. In Gegenwart freier Palmitinsäure ist die Oberflächenspannung verdünnter Seifenlösungen höher als diejenige konzentrierter Seifenlösungen, die die gleiche Menge Kresol enthalten.

Die Oberflächenspannung von Na-Palmitat-Palmitinsäure-Lösungen steigt mit der Temperatur an; in Gegenwart von Kresol in hoher Konzentration sinkt die Oberflächenspannung derselben Systeme mit Ansteigen der Temperatur.

Bei niedrigen Temperaturen steigt die Oberflächenspannung von Na-Stearat-Lösungen in Gegenwart freier Stearinsäure. Ein Überschuß freier Stearinsäure verstärkt die charakteristischen Minima der Oberflächenspannung von kresolierten Na-Stearat-Lösungen. Diese Minima sind in Gegenwart freier Stearinsäure bei niederen Temperaturen ausgesprochener; durch die Kresolisomerie werden sie in der Reihenfolge ortho < meta < para verstärkt.

Die Deutung der Ergebnisse wurde unter der Annahme durchgeführt, daß die Palmitinsäure einen dispergierenden Einfluß ausübt, die Stearinsäure jedoch den Kolloidcharakter verstärkt. Hinzufügen von Kresol bewirkt bei sauren Seifen die gleichen, auch bei reinen Seifenlösungen vorgefundenen Erscheinungen: Dispergierung der Systeme mit ausgesprochenem Kolloidcharakter und Solvatisierung der komplexen Partikeln.

Schrifttum

1) *Angelescu, E.* und *Y. Davidescu*, Kolloid-Z. **158**, 135 (1958).
2) *Prosch, W.*, Z. Dtsch. Öl- u. Fettind. **42**, 410 (1922).
3) *Leeten, W.*, Z. Dtsch. Öl- u. Fettind. **43**, 50 (1923).
4) *Honig, J. S.* und *C. R. Singleterry*, J. Phys. Chem. **58**, 201 (1954).
5) *Angelescu, E.* und *V. Ciortan*, Kolloid-Z. **89**, 47 (1939).
6) *Bose, A. N.* und *K. N. Mehrotra*, Kolloid-Z. **150**, 151 (1957).
7) *Shinoda Kozo*, J. phys. Chem. **58**, 541 (1954).

From the Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

The Effect of Organic Additives on the Surface Tension of the System: Water-Sodium Laurate and Butanol-1

By A. N. Bose and Virendra K. Dixit

With 2 tables

(Received October 3, 1958)

Introduction

Angelescu and *Popescu* (1) first studied the effect of cresols on the surface tension of the aqueous soap solutions. *Hutchinson* (2) and *Dasalbres* (3) also determined the surface tension of aqueous soap solutions in presence of different organic compounds.

In previous communications the viscosity and the electrical conductivity of the system: water-sodium laurate and butanol-1 were studied, while in the present paper the surface tension of the same system has been studied with a view to finding out the nature of the micelles.

Experimental

All the chemicals were purified by the methods given in previous papers.

Surface tension measurements

The surface tension was determined by *Traubes* stalagmometer in a constant temperature bath at $35 \pm 0.05°$C. Densities were determined by means of a pyknometer. Results obtained are given in Table 1 and 2.

Table 1

Surface tension of the system: water-0.2N sodium laurate butanol-1 and different additives
Temperature 35°C

Conc. of butanol-1	10%	20%	30%	40%	50%
No additive	24.27	22.14	22.06	22.03	22.24
Conc. of benzoic acid					
.025N	24.15	22.29	22.16	21.84	22.53
.05N	23.86	22.23	22.06	21.80	22.40
.10N	23.72	22.19	21.98	—	—
Conc. of o-nitro benzoic acid					
.025N	24.08	21.92	22.17	21.80	22.39
.05N	23.90	21.91	21.80	21.76	—
.10N	23.34	21.90	—	—	—
Conc. of m-nitro benzoic acid					
.025N	24.18	22.12	21.97	22.38	22.67
.05N	23.70	22.09	21.91	22.25	22.56
.10N	23.25	21.98	21.83	21.84	22.49
Conc. of p-nitro benzoic acid					
.025N	24.24	22.12	22.74	22.46	22.65
.050N	23.81	22.06	22.44	22.36	22.62
.10N	23.40	22.05	22.34	22.23	22.53
Conc. of salicylic acid					
.025N	24.23	22.61	22.51	22.22	22.70
.05N	24.02	22.56	22.24	22.09	22.63
.10N	23.56	22.12	21.78	21.90	22.50

Table 2

Temperature 35°C

Conc. of butanol-1	10%	20%	30%	40%	50%
Conc. of hydroquinone					
0.05N	23.90	22.23	22.32	22.00	22.40
0.2N	24.45	22.76	22.53	22.85	22.71
0.6N	26.49	24.18	23.51	23.55	23.08
1.0N	27.46	25.58	24.96	24.18	24.31
Conc. of pyrocatechol					
0.05N	24.27	22.06	22.17	21.42	22.42
0.2N	24.63	22.59	22.31	21.85	22.70
0.8N	26.61	24.76	23.93	24.00	23.76
1.0N	27.17	25.06	24.83	24.44	24.10
Conc. of resorcinol					
0.05N	24.60	22.33	22.31	21.90	22.39
0.2N	25.24	23.02	22.76	22.53	22.82
0.8N	27.70	25.49	24.38	24.11	24.09
2.0N	30.82	28.73	26.94	27.01	26.83
Conc. of pyrogallol					
0.05N	23.69	22.24	22.30	22.00	22.52
0.2N	23.93	22.75	22.58	22.32	23.10
0.8N	25.26	23.89	23.87	23.09	23.41
1.0N	25.53	25.49	23.97	23.47	23.67
Conc. of urea					
0.05N	24.34	22.23	21.90	21.83	21.80
0.1N	24.35	22.59	21.94	21.86	22.14
0.2N	24.45	22.67	22.08	21.90	22.15
0.4N	24.53	22.70	22.18	21.98	22.19

N. B. Solutions marked (×) could not be prepared.

Results and Discussions

From the results given in table 1, it is observed that the surface tension of the system: water-sodium laurate and butanol-1 decreases with the increase in the concentration of the acids. This may be explained on the basis of the fact that as the acids are incorporated in the micelle, the size of the micelle increases and hence the surface activity increases which in turn lowers the surface tension.

No significant change in the surface tension is observed in the presence of urea. The values are almost constant with the increasing concentration of the urea. Therefore it may be concluded that there is no interaction between the micelles in solution and urea.

In the case of phenols the surface tension increases with the increase in the concentration of the phenols which is contrary to the observation for the acids. This is probably due to the fact that a sheath of solvated molecules of phenols is formed round the micelles, which decreases the surface activity of the micelles and therefore the surface tension increases with the increasing concentration of the phenols.

All these results are in accordance with the conclusions drawn from the viscosity and the conductivity results.

Summary

Surface tension of the system: water-sodium laurate-butanol-1 and different organic additives has been studied. The surface tension decreases with the increases in the concentration of the acids, owing to the incorporation of the acids in the micelles.

The increase in surface tension in presence of phenols is probably due to the formation of a sheath of solvated molecules of phenols round the micelle.

No significant change in the surface tension is observed in the presence of urea.

Zusammenfassung

Die Oberflächenspannung des Systems: Wasser-Natrium-Laurat-Butanol-1 und verschiedene organische Zusätze wurde untersucht. Sie nimmt ab mit Zunahme der Konzentration von Säuren, die in die Mizellen eingeschlossen werden.

Die Zunahme der Oberflächenspannung in Gegenwart von Phenolen ist wahrscheinlich der Bildung einer Umhüllung von solvatisiertem Phenolmolekülen um die Mizellen zuzuschreiben.

Keine wesentliche Änderung der Oberflächenspannung ist bei Zugabe von Harnstoff zu beobachten.

Reference

1) *Angelescu* and *Popescu*, Kolloid-Z. **51**, 247, 336 (1930).

2) *Hutchinson*, J. Colloid Sci. **3**, 413 (1948).

3) *Dasalbres*, Bull. Soc. Chim. (France) **26**, (1950).

From the Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

A Study of Refractive-Index of Non-Aqueous Solutions of Magnesium-Caprate and Laurate

By A. N. Bose and Virendra K. Dixit

With 2 tables

(Received October 3, 1958)

Introduction

The refractive-index of aqueous soap solutions was first studied by *Lifschitz* and *Brandt* (1). *Hess, Philippoff* and *Kiessig* (2), *Klevens* (3), *Ralston* and *Hoerr* (4) and *Misra* (5) studied the refractive index of aqueous soap solutions. But very few workers have studied the refractive index of non-aqueous soap solutions.

In the present investigation the refractive-index of anhydrous magnesium soap solutions in presence of different alcohols and hydrocarbons has been determined with a view to finding out whether or not the size of the micelle changes with the concentration of the soap.

Experimental

Magnesium soaps were prepared and analysed by the same method as used by *Pink* (6).

All the solvents used were of the same grade as used in the previous work.

Experimental - Technique

Abbé type (critical angle) refractometer supplied by *Bellingham* and *Stanley* was used for the determination of refractive-index. The temperature of the prism was maintained at $40° \pm 0.05°C$ by circulation of water from a thermostatically controlled bath. The results obtained are given in Table 1 and 2.

Table 1

System: magnesium caprate-butanol-1. Temperature 40 °C

Soap concentration in gms/100gms of solvent	Density of solution	Refractive index of solution	Specific refraction of solution	Molar refraction of solution (R_{exp})	Molar refraction of soap (R_2)
0.495	0.7970	1.3915	0.2984	22.20	109.5
1.771	0.8099_9	1.3924	0.2942_6	22.11	19.53
3.413	0.8132_6	1.3932	0.2935_9	22.49	56.29
(a) *System: magnesium caprate-3-methyl butanol-1*					
0.508	0.7989_8	1.3967	0.3012_3	26.65	— 32.63
1.452	0.8007_5	1.4012	0.3035_5	27.07	119.9
3.348	0.8040_3	1.4020	0.3028_3	27.36	106.0
(b) *System: magnesium caprate-hexanol-1*					
0.533	0.8078_6	1.4105_1	0.3070_2	31.47	107.4
1.921	0.8138_1	1.4111_5	0.3052_6	31.62	76.6
(c) *System: magnesium caprate-octanol-2*					
0.500	0.8073_6	1.4173_7	0.3117_2	40.62	78.66
1.983	0.8068_9	1.4197_3	0.3134_5	41.30	142.3
(d) *System: magnesium caprate-o-xylene*					
0.497	0.8637_9	1.4947_8	0.3374_8	35.91	131.8
1.747	0.8652_2	1.4945_3	0.3367_9	36.13	100.9
(e) *System: magnesium caprate-m-xylene*					
0.508	0.8489_6	1.4867_9	0.3386_5	36.03	108.6
1.734	0.8499_7	1.4866_3	0.3381_6	37.13	277.2
(f) *System: magnesium caprate-toluene*					
0.508	0.8334_9	1.4779_8	0.3375_8	31.21	— 281.5
1.731	0.8405_1	1.4775_9	0.3365_4	31.38	— 25.29
(g) *System: magnesium caprate-benzene*					
0.488	0.8588_9	1.4877_8	0.3353_3	26.28	105.3
1.226	0.8602_6	1.4875_2	0.3346_3	26.39	99.37

Table 2

System: magnesium laurate-butanol-1. Temperature 40°C

Soap concentration in gms/100gms of solvent	Density of solution	Refractive index of solution	Specific refraction of solution	Molar refraction of solution (R_{exp})	Molar refraction of soap (R_2)
0.537	0.7976_2	1.3917	0.2983_4	22.22	127.6
1.992	0.7993_1	1.3925	0.2982_7	22.46	117.9
3.425	0.8023_5	1.3931	0.2975_3	22.67	114.1
(a) *System: magnesium laurate-3-methyl butanol-1*					
0.518	0.7995_8	1.4002_9	0.3033_8	26.88	157.4
1.936	0.8002_1	1.4008_5	0.3037_6	27.20	139.2
3.471	0.8035_2	1.4015_6	0.3027_0	27.40	120.2
(b) *System: magnesium laurate-hexanol-1*					
0.542	0.8108_0	1.4121_7	0.3070_0	31.50	122.3
2.003	0.8128_9	1.4126_7	0.3065_4	31.82	120.3
(c) *System: magnesium laurate-octanol-2*					
0.508	0.8082_6	1.4174_1	0.3114_0	40.64	83.28
2.005	0.8099_0	1.4177_1	0.3109_7	40.28	— 8.14
(d) *System: magnesium laurate-o-xylene*					
0.521	0.8047_6	1.4949_3	0.3372_1	35.90	115.0
1.722	0.8659_8	1.4943_3	0.3363_6	35.67	9.305
(e) *System: magnesium laurate-m-xylene*					
0.528	0.8489_1	1.4868_2	0.3386_9	36.06	121.0
1.735	0.8499_9	1.4865_9	0.3381_2	36.30	117.8
(f) *System: magnesium laurate-toluene*					
0.628	0.8394_1	1.4779_9	0.3372_1	31.19	— 374.3
1.738	0.8401_0	1.4777_5	0.3368_0	31.44	— 15.91
(g) *System: magnesium laurate-benzene*					
0.508	0.8586_3	1.4876_3	0.3353_5	26.31	128.1
1.264	0.8594_8	1.4872_4	0.3347_7	26.52	158.9

Results and Discussions

The refractive index of the solutions of higher concentrations (above 4%) of anhydrous magnesium soaps in organic solvents could not be determined as they were unstable at room temperature, especially in the case of higher alcohols and hydrocarbons.

From the results given in tables 1 and 2, it is observed that the experimental refractive index for the solutions of these soaps in alcohols, increases with the increase in the concentration of the soap, whereas in the case of hydrocarbons it decreases with the increase in the soap concentration.

The *Lorenz* and *Lorentz* (7) formula holds true for mixture or solutions of neutral molecules, which do not interact with each other.

$$R_{exp} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\varrho} .$$

By the help of the above equation R_{exp} has been calculated for all the solutions and their values have been recorded in the tables. From the equation

$$R_{exp} = x_1 [R_1] + x_2 [R_2] .$$

R_2 has been calculated, since R_1, x_1 and x_2 are known.

Now if the first equation is valid then the calculated values of R_2 should be positive and should not differ too much with the change in the soap concentration. But it is observed from the results that the calculated values of R_2 are negative and vary much with the soap concentration. Therefore it can be safely concluded that the first expression which is valid only for the mixture or solutions without any interaction between the solvent and the solute molecules does not hold for these systems. This shows that there is some change in the size of the micelle, otherwise the molecular refraction of the soap would have been almost constant with the increase in the concentration of the soap. This variation in the size of the micelle with the concentration is further supported by the results obtained by viscosity for these solutions and also by the increase in the fluorescence observed with increasing concentration of the soap in the presence of rhodamine-B.

The values of the molar refraction for the same soap in different solvents are different. This also supports the fact that the size of the micelle varies from solvent to solvent for the same soap.

Summary

The refractive index of non-aqueous soap solutions of magnesium caprate and laurate has been studied. The refractive index for the solution of these soaps in alcohols increases with the increase in the soap concentration, whereas in the case of hydrocarbons it decreases with the increase in the concentration of the soap. R_{exp} has been calculated with the help of *Lorenz* and *Lorentz* equation. The calculated values of the molar refraction of the soaps changes with the concentration of the soaps which indicates that the sizes of the micelle changes with the concentration. This supports the conclusions obtained from the viscosity measurements.

Zusammenfassung

Der Brechungsindex nichtwäßriger Seifenlösungen von Magnesiumcaprat und -laurat wurde untersucht. Für Lösungen dieser Seifen in Alkohol wächst er mit steigender Seifenkonzentration, im Falle der Kohlenwasserstoffe nimmt er dagegen mit steigender Seifenkonzentration ab. Die experimentell berechnete Refraktion gemäß der *Lorenz-Lorentz*-Formel für die Seifen ändert sich mit der Seifenkonzentration, ein Zeichen, daß die Mizellgrößen von der Konzentration abhängen. Dies bestätigt Schlüsse aus Viskositätsmessungen.

References

1) *Lifschitz* and *Brandt*, Kolloid-Z. **22**, 133 (1918).
2) *Hess, Philippoff* a. *Kiessig*, Kolloid-Z. **88**, 40 (1939).
3) *Klevens*, J. Colloid Sci. **2**, 301–303 (1947); J. Phys. Chem. **52**, 130–148 (1948).
4) *Ralston* a. *Hoerr*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1867 (1947).
5) *Misra*, Thesis presented for Ph. D. (Jan. 1955).
6) *Pink*, J. Chem. Soc. **1938**, 1252.
7) *Lorenz* and *Lorentz*, Ann. Phys. **9**, 641 (1880); ibid. **11**, 70 (1880).

Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Liège, Liège, (Belgique)

Etudes sur les fibres naturelles et de synthèse

I. Description d'un appareil pour l'étude des propriétés mécaniques des fibres naturelles et de synthèse

Par Jean F. M. Oth

Avec 7 figures

(Reçu p. p., le 15 Octobre 1958)

Au cours de nos études sur le comportement physico-chimique des fibres de polymères et de protéines, nous avons été amenés à concevoir et réaliser un appareil nous permettant d'effectuer, sur des échantillons très minces, les mesures suivantes:

– courbes force-longueur à température constante,

– tension sous longueur et température constantes en fonction du temps,

– tension sous longueur constante en fonction de la température,

– longueur sous force constante en fonction du temps,

– longueur sous force constante en fonction de la température.

Il était en outre important de pouvoir

– effectuer ces mesures sur l'échantillon sec ou gonflé dans un solvant en excès et, dans ce dernier cas, de pouvoir mesurer les changements de volume (de gonflement) de l'échantillon lorsque la force, la longueur ou la température était modifiée,

– observer la biréfringence des échantillons dans les différentes conditions possibles.

L'appareil que nous avons initialement mis au point lors de notre séjour à l'Université de Cornell (U.S.A) (1), puis perfectionné au cours d'une nouvelle réalisation à l'Université de Liège, nous donnant la plus complète satisfaction dans chacune des applications pour lesquelles nous l'avions étudié, nous croyons utile d'en donner ici une description et d'exposer son emploi. Il peut en effet intéresser quelques chercheurs ou tout au moins être utilisé comme instrument d'essais et de contrôle dans les industries produisant fibres et monofilaments synthétiques ou traitant les fibres naturelles.

I. L'apparail

1. Principe et description de l'appareil

Pour effectuer commodément les mesures énumérées ci-dessus, il est de toute première importance de choisir un montage permettant l'enregistrement automatique de la variable force. Nous avons utilisé pour cela des »transducers« *Statham* (modèle G 1) (2). Ces jauges traduisent en effet la variable force en potentiel et leur impédance propre est telle que leur réponse (de 0 à 25 mV.) peut être enregistrée directement sur un potentiomètre enregistreur de type courant. Elles présentent de plus l'avantage suivant: le

déplacement de leur équipage mobile auquel est appliquée la force à mesurer est négligeable: suivant la jauge utilisée, on peut travailler dans des conditions, telles que ce déplacement soit inférieur à la précision avec laquelle on peut connaître la longueur des échantillons (0,001 cm.). Ceci est nécessaire, si l'on veut effectuer, à longueur constante, des mesures de la force de rétraction d'un échantillon en fonction des paramètres température ou composition en diluant.

Comme le montre la figure n° 1, l'appareil est constitué d'une barre en laiton, sur laquelle coulisse un bloc portant la jauge électrique; les déplacements de la jauge sont contrôlés par l'intermédiaire d'une vis de pas très fin (0,05 cm.) et sont directement

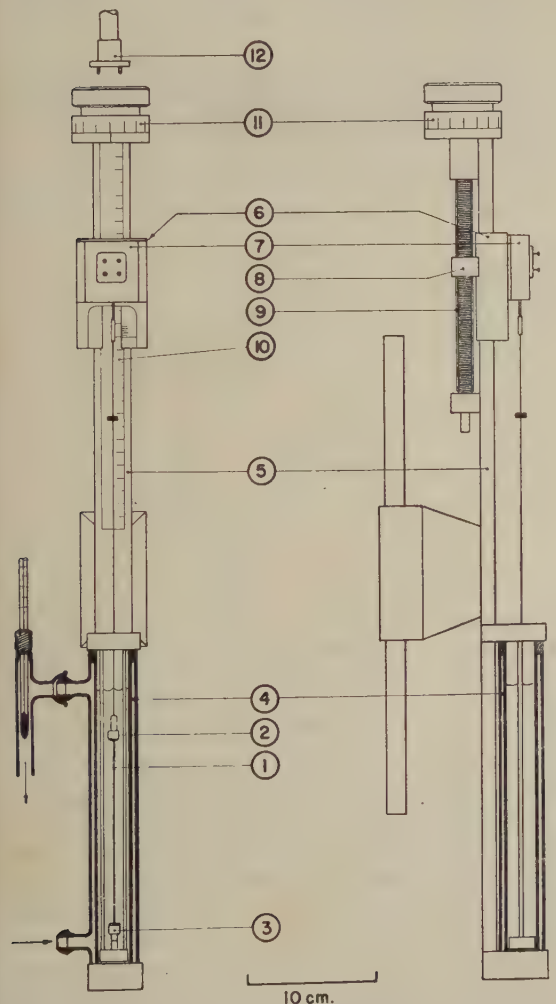


Fig. 1. Plan d'ensemble de l'appareil: *1* échantillon – *2* et *3* pinces – *4* tube en pyrex à double paroi – *5* barre guide – *6* bloc mobile – *7* jauge – *8* et *9* vis-mère et écrou d'entraînement – *10* règle graduée – *11* tête graduée – *12* axe du moteur électrique s'embrayant sur la tête graduée

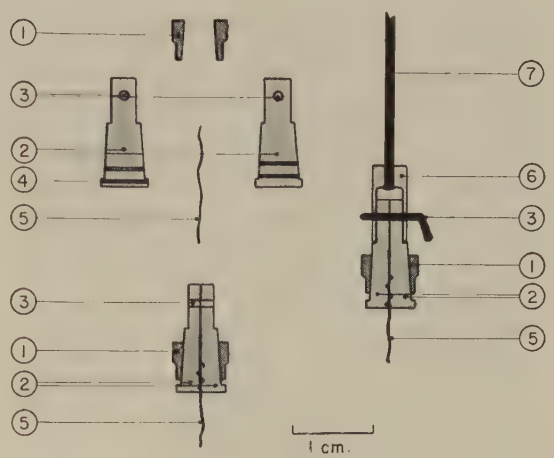


Fig. 2. Plan des pinces étudiées pour la fixation de fibres très minces: *1* bague de serrage – *2* machoires des pinces formant tronc de cône après assemblage – *3* goupille – *4* rainures – *5* échantillon – *6* pièce servant à fixer la pince supérieure au fil de suspension – *7* fil de suspension relié à la jauge

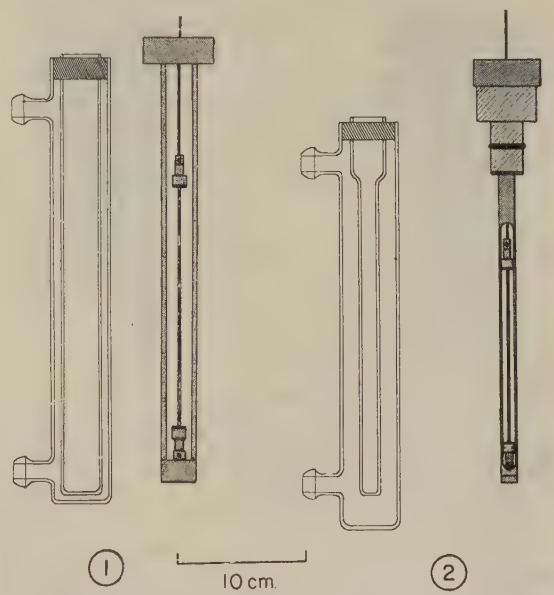


Fig. 3. Montages utilisés pour l'étude du comportement d'un échantillon en présence d'un diluant en excès (1) et à l'état sec (2)

mesurés, au mm. près, sur une règle graduée solidaire du support. Les fractions de mm. sont lues sur le tambour gradué solidaire de la vis-mère; on peut y lire le 0,001 cm.

L'échantillon est maintenu entre deux pinces (fig. n° 2): la pince supérieure est solidaire de la jauge et ses déplacements sont identiques, aux déformations de la jauge près, à ceux du bloc mobile. La pince inférieure est solidaire du support; elle y est fixée par l'intermédiaire de deux tiges en

acier inoxydable. Le détail de ce montage est représenté sur la figure n° 3.

L'échantillon ainsi fixé est plongé dans un diluant approprié contenu dans un tube en pyrex à double paroi. La température du système fibre-diluant peut être amenée et maintenue à la valeur désirée en réalisant, autour du tube de mesure, une circulation d'eau provenant d'un thermostat. La température est lue sur un thermomètre placé dans la circulation d'eau à la sortie du tube. Dans le cas où l'on n'emploie pas de diluant, on utilise un autre montage: ici, le tube en pyrex intérieur est beaucoup plus étroit, afin de permettre à l'échantillon de prendre le plus exactement possible la température de la paroi (fig. n° 3).

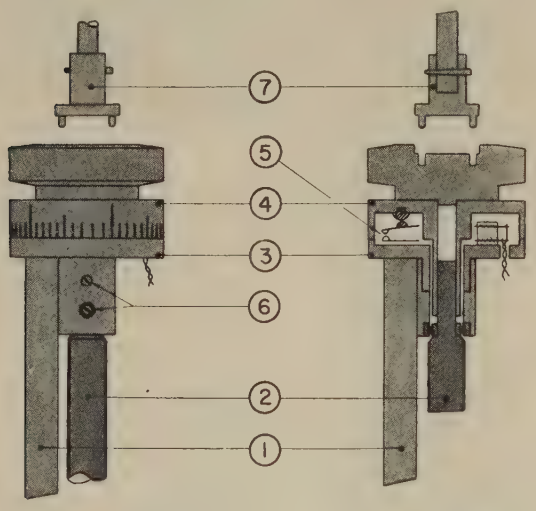


Fig. 4. Plan détaillé de la tête graduée: *1* barre guide – *2* vis-mère – *3* pièce portant le zéro de lecture – *4* pièce tournante graduée – *5* contact électrique – *6* vis de bloquage de la tête graduée sur la vis-mère et permettant de régler la position de la pièce n° 3 – *7* axe du moteur

L'entraînement de la vis-mère peut être réalisé manuellement ou automatiquement grâce à un moteur compound fortement démultiplié, accouplé directement sur la tête graduée. Ce moteur peut tourner très lentement dans les deux directions; sa vitesse peut être réglée entre les limites de 0,5 tour min.$^{-1}$ et 10 tours min.$^{-1}$, c'est-à-dire permettre de très faibles vitesses d'allongement dL/dt de 4 10^{-4} à 10^{-2} cm. sec.$^{-1}$.

Un contact électrique est logé dans la tête de l'appareil, ainsi que le montre la fig. n° 4. Ce contact permet d'envoyer un signal électrique bref dans l'enregistreur à chaque tour de la vis d'entraînement, c'est-à-dire exactement tous les 0,0500 cm. La position de ce contact est évidemment telle que la longueur de l'échantillon, à chaque signal, est un multiple exact de 0,0500 cm. (à 0,0005 cm. près). L'ajustage nécessaire est aisément réalisé, grâce au fait que la pièce portant le zéro et le contact peut être bloquée dans n'importe quelle position sur l'appareil et que la tête tournante peut également être décalée par rapport à la vis-mère. Ce réglage, une fois réalisé, est définitif et valable pour toutes les mesures effectuées avec les mêmes pinces.

2. Détails concernant les jauges: leurs caractéristiques, leur alimentation et l'enregistrement de leur signal de réponse

Description et caractéristiques des jauges

Les »transducers« utilisés sont constitués de quatre filaments de même résistance R, maintenus sous une même tension quand aucune force n'est appliquée à la jauge. Les filaments sont connectés en pont de *Wheatstone*. Sous l'action d'une force extérieure f, deux de ces filaments (1–3, et 2–4 sur la fig. n° 5) sont étirés et leur résistance devient $R + dR$; la tension des deux autres

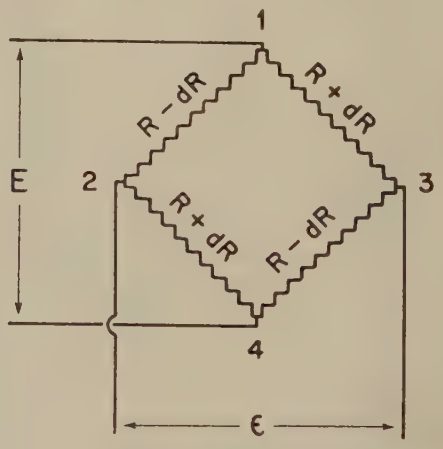


Fig. 5. Schéma de principe de la jauge

est au contraire diminuée et leur résistance devient $R - dR$. La figure permet de voir immédiatement que la résistance du pont suivant 1–4 ou 2–3 est constante et égale à R, quelle que soit la force appliquée à la jauge. Si l'on applique un potentiel E entre les points 1 et 4, il apparaîtra entre les points 2 et 3 un potentiel ε proportionnel à E et à la variation dR de résistance des filaments, donc à la force f appliquée à la jauge (dR/R étant proportionnel à la force f). On a:

$$\varepsilon = E\, dR/R = Cte\, E\, f\,.$$

En réalité, la jauge n'est pas rigoureusement symétrique; le potentiel ε n'est pas nul pour une force nulle. On a:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + Cte\ E\ f\ .$$

Le potentiel de zéro ε_0 peut être annulé ou ajusté à n'importe quelle valeur positive ou négative, grâce au montage d'alimentation utilisé (fig. n° 6).

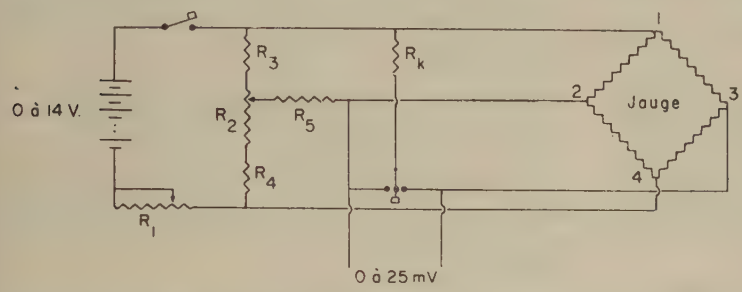


Fig. 6. Alimentation de la jauge: R_1 hélipot de 200 Ω – R_2 hélipot de 10 $K\Omega$ – R_3 et R_4 résistances bobinées de 10 $K\Omega$ – R_5 résistance bobinée de 30 $K\Omega$ – R_k résistance de calibrage

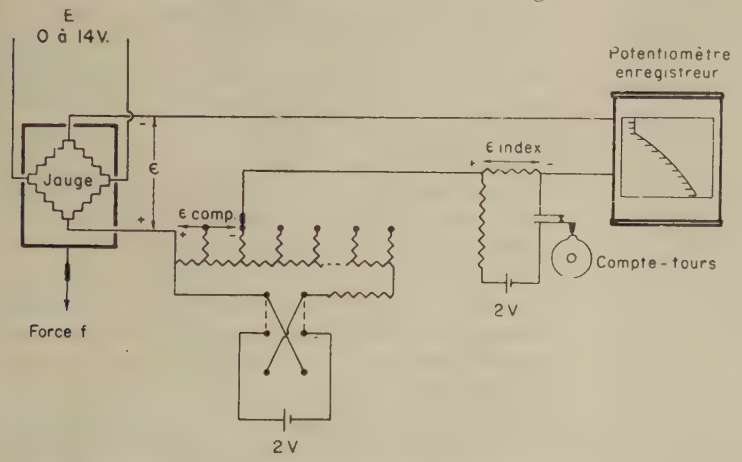


Fig. 7. Enregistrement du signal de la jauge: schéma montrant comment est réalisé l'enregistrement du signal de la jauge et comment sont montés les circuits de compensation et index (compte-tour)

Le calibrage d'une jauge et la vérification de la linéarité de sa réponse sont aisément effectués en suspendant à la jauge des poids de différentes valeurs et en enregistrant ses réponses: la linéarité des jauges utilisées a toujours été vérifiée à la précision des enregistrements (soit 0,2%).

Alimentation des jauges (fig. 6)

Afin d'annuler le potentiel de zéro ε_0 ainsi que celui dû aux poids de la pince, de l'échantillon et de l'équipage les reliant à la jauge, et afin de pouvoir ajuster la sensibilité de manière à lire directement sur les enregistrements la force en dynes, nous avons adopté le montage d'alimentation représenté sur la fig. 8. (Ce montage s'inspire fortement de celui proposé par la firme constructrice).

Le potentiel E appliqué à la jauge (et donc sa sensibilité) peut être modifié de manière continue de 0 à 14 volts, grâce à une alimentation par batteries et à la résistance variable R_1. Le potentiel de zéro ε_0 peut être annulé ou décalé à volonté grâce au potentiomètre R_2; il permet de plus d'annuler le potentiel dû au poids de la suspension, de la pince et de l'échantillon et de n'enregistrer que le potentiel dû à la force de rétraction de l'échantillon. R_k représente la résistance de calibrage. Introduite dans le circuit en parallèle avec la branche 1–2 (ou 1–3) de la jauge, cette résistance modifie le potentiel ε d'une valeur correspondant à une augmentation (ou une diminution) de la force d'une valeur connue. Son emploi, au cours des mesures, permet de vérifier la sensibilité du montage, même lorsqu'un échantillon est sous tension dans l'appareil.

Enregistrement du potentiel ε (fig. 7)

Le potentiel ε est enregistré à l'aide d'un potentiomètre enregistreur *Leeds et Northrup* dont la sensibilité peut être sélectionnée parmi les suivantes (3):

sensibilité n° 1: — 0,1 à 1,0 mV.
sensibilité n° 2: — 0,25 à 2,5 mV.
sensibilité n° 3: — 1,0 à 10,0 mV.
sensibilité n° 4: — 2,5 à 25,0 mV.

Afin de pouvoir mesurer avec grande précision les variations d'une force quelconque, il y a lieu de compenser en partie le potentiel et d'enregistrer à grande sensibilité (— 0,1 à 1 mV.) le potentiel résiduel $\varepsilon - \varepsilon_{comp}$. Pour cette raison, on a introduit dans le circuit de mesure un potentiomètre à plots permettant la compensation d'un potentiel de 0 à 12 mV. par sauts de 0,5 mV. Ce montage permet ainsi de passer à volonté de l'enregistrement d'une force élevée sur une faible sensibilité à l'enregistrement, sur la plus grande sensibilité, des variations de cette force en fonction de la température par exemple.

Sur la fig. 7 est également représenté le circuit destiné à envoyer dans l'enregistreur

un signal correspondant à chacun des passages de la tête graduée par zéro (de la longueur de l'échantillon par un multiple exact de 0,0500 cm.).

II. Emploi de l'appareil

Voyons comment effectuer les mesures que l'on se propose de faire avec l'appareil que nous venons de décrire.

1. Courbes force-longueur à température constante

La position de la tête graduée étant réglée, les courbes force-longueur à température constante sont aisément obtenues.

La fibre est mise en place dans l'appareil et la circulation d'eau à température constante est entretenue dans le manchon extérieur du tube de mesure.

La fibre étant complètement détendue, on ajuste la sensibilité de la jauge à une valeur adéquate en fixant le potentiel d'alimentation et en sélectionnant la sensibilité de l'enregistreur. On ramène alors la réponse de la jauge à zéro à l'aide du potentiomètre R_2 (fig. 7) et, éventuellement, par compensation. On calibre le circuit en enregistrant la réponse de la jauge pour un poids additionnel connu ou à l'aide de la résistance R_k.

Le circuit-index est alors alimenté et on met en marche le moteur d'entraînement de la vis. Au premier passage de la tête graduée à zéro, on note sur l'enregistrement la longueur de l'échantillon lue sur la règle graduée. On enregistre ainsi une force de rétraction nulle pendant quelques tours de vis, puis, dès que l'échantillon est tendu, une force de rétraction croissante. A l'enregistrement de la force se superposent de brefs signaux correspondant à chacun des passages de la tête graduée par zéro, c'est-à-dire de l'échantillon par une longueur multiple de 0,0500 cm.

Il est alors aisé de recalculer, à partir de l'enregistrement, la courbe force-longueur en unités appropriées en exprimant par exemple la force en dynes et la longueur en cm. Remarquons que, grâce au circuit de compensation, on peut enregistrer une courbe force-longueur à grande sensibilité en compensant de manière connue le potentiel de réponse quand il se rapproche de la limite supérieure de l'enregistreur.

2. Tension sous longueur et température constantes en fonction du temps

L'échantillon étant en place et détendu, et l'appareil réglé comme pour la mesure des courbes force-longueur, on enregistre le calibrage comme précédemment.

On étire l'échantillon à la longueur voulue; il suffit alors de laisser fonctionner l'enregistreur pour obtenir automatiquement l'enregistrement de la force, à longueur et température constantes, en fonction du temps. La vitesse de déroulement du papier enregistreur est évidemment connue; elle peut d'ailleurs être choisie parmi différentes valeurs par le simple changement d'un train d'engrenages.

3. Tension sous longueur constante en fonction de la température

Ces mesures s'effectuent comme celles que nous venons de voir, avec cette différence que la température est changée quand on le désire.

4. Longueur sous force et température constantes en fonction du temps

Pour des expériences de recristallisation, nous avons été amenés à maintenir les fibres sous force et température constantes sans devoir les détacher de l'appareil. Dans ce but, nous avons utilisé des contacts adaptés à l'enregistreur pour modifier la longueur de l'échantillon de telle sorte que la force soit constante dans le temps. Ces contacts commandent la rotation du moteur d'entraînement dans le sens de l'allongement de l'échantillon quand la force tend à diminuer (contact inférieur) et dans le sens de son raccourcissement quand la force tend à augmenter (contact supérieur). La zone neutre pour laquelle le moteur ne fonctionne pas, c'est-à-dire la zone de fluctuations permises à la force est de l'ordre du $^1/_2$ mm de déflexion de la plume de l'enregistreur, soit 1% d'une force correspondant au maximum de déflexion. On peut donc, en ajustant convenablement la sensibilité du montage, maintenir toute force de rétraction constante à moins d'un pour cent près. Ce montage ne permet évidemment de suivre automatiquement que des variations assez lentes de longueur. C'est heureusement le cas pour des mesures de recristallisation et des essais de fluage.

5. Longueur sous force constante en fonction de la température

On peut suivre l'allongement ou la rétraction d'un échantillon maintenu sous une force constante au fur et à mesure qu'on le refroidit (ou le chauffe). Ceci est réalisé

comme précédemment: l'enregistreur maintient la force de rétraction à une valeur constante en commandant le moteur d'entraînement de la vis. Les changements de température sont effectués par l'emploi de deux thermostats. Ce montage est particulièrement intéressant pour l'étude de la cristallisation d'un échantillon sous tension constante lorsqu'on le refroidit brusquement.

6. Mesures sur les échantillons secs ou gonflés dans un solvant en excès – Mesure des changements de volume des échantillons gonflés lorsque la force (ou la longueur) ou la température sont modifiées

Nous avons vu que l'on peut adapter deux types de tubes différents à notre appareil: un tube étroit pour effectuer les mesures sur les échantillons secs et un tube plus large pour étudier le comportement des échantillons en présence d'un diluant en excès.

Dans ce dernier cas, le degré de gonflement est évidemment un facteur important. Ses variations avec les facteurs force (longueur) et température peuvent être déterminées directement sur l'échantillon en place dans le tube. Il suffit en effet de pouvoir mesurer, en plus de la longueur, le diamètre (ou la largeur) de l'échantillon. Pour cette mesure, nous utilisons un microscope polarisant *Leitz* (type AMOP) dont l'axe optique est amené à l'horizontale. Ce microscope est équipé d'un objectif de faible grossissement et d'un oculaire micrométrique; la mesure du diamètre (ou de la largeur) de l'échantillon est obtenue, à l'aide de cet oculaire, par comparaison avec une dimension connue: le diamètre de la tige de suspension par exemple. Dans les calculs, le gonflement est supposé de modifier dans le même rapport la largeur et l'épaisseur de l'échantillon.

7. Mesure de la biréfringence des échantillons pour toutes les conditions de longueur (force), de température et de gonflement (nature du diluant)

L'épaisseur d'un échantillon pouvant être déterminée comme on l'a exposé ci-dessus, pour toutes les conditions de longueur, température, gonflement, il nous suffira de mesurer son retard pour obtenir sa biréfringence. L'angle que forme l'axe de la fibre avec sa direction d'extinction est évidemment nul puisque nous avons affaire ici à des élongations simples. On oriente donc le polariseur de manière à ce que son plan de polarisation fasse un angle de 45° avec la fibre et l'on croise l'analyseur. Le retard de l'échantillon est alors mesuré à l'aide d'un compensateur elliptique (retard faible) ou de *Berek* (retard élevé).

Pour les fibres très minces et de section cylindrique, nous utilisons un oculaire spécial mis au point par la firme *Leitz* (4): cet oculaire de très fort grossissement est micrométrique et contient un analyseur orientable dans toutes les directions. En l'employant en même temps qu'un compensateur elliptique, on mesure simultanément le diamètre et le retard de la fibre, et donc sa biréfringence.

L'auteur remercie la Belgian American Educational Foundation pour l'octroi d'un Fellowship lui ayant permis d'aborder aux U.S.A. ce nouveau et passionnant domaine des propriétés mécaniques et thermodynamiques des fibres de polymère. Il exprime au Professeur *P. J. Flory* son admiration et sa gratitude pour son enseignement, ses conseils et l'accueil réservé dans son laboratoire de l'Université de Cornell (U.S.A.).

Résumé

Nous décrivons un appareil permettant l'étude des propriétés mécaniques de fibres très minces. Cet appareil enregistre et contrôle le paramètre force, grâce à l'emploi d'une jauge électrique et d'un potentiomètre enregistreur. On peut ainsi enregistrer directement les courbes force-longueur à température constante ainsi que les variations de la force avec la température ou dans le temps, l'échantillon étant maintenu sous longueur constante. On peut également maintenir toute force de rétraction constante et suivre alors les variations de longueur des échantillons en fonction de la température ou du temps. L'appareil a été réalisé de manière à permettre l'étude d'un échantillon sec ou en présence d'un diluant approprié en excès. On peut également mesurer, pour toutes les conditions de force, température le diamètre et la biréfringence des échantillons.

Zusammenfassung

Ein Apparat, der die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften sehr dünner Fasern erlaubt, wird beschrieben. Die Kraft wird mit Hilfe eines elektrischen Meßkopfes über ein Potentiometer registriert. Man kann sowohl unmittelbar die Kurven der Kraft-Dehnung bei konstanter Temperatur als auch den Verlauf der Kraft mit Temperatur oder Zeit registrieren, wobei die Meßprobe auf konstanter Länge gehalten wird. Man kann auch die Kraft konstant halten und die Variation der Länge der Meßprobe als Funktion von Temperatur oder Zeit verfolgen. Die Untersuchung läßt sich an trockenen Proben und unter einer passenden Flüssigkeit im Überschuß durchführen. Gleichzeitig läßt sich unter allen variierten Bedingungen von Kraft und Temperatur der Durchmesser und die Doppelbrechung der Proben bestimmen.

Références

1) *Oth, J. F. M.* et *P. J. Flory*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1297 (1958).

2) *Statham Laboratories, Inc.*, 12401 W. Olympic Blvd., Los Angeles 64, Cal., U.S.A.

3) Speedomax du type »AZAR« modifié (commutateurs de sensibilité et de suppression de zéro sont à plots).

Nous remercions la firme Intégra de Liège qui a étudié et réalisé cet enregistreur.

4) Faser-Meßokular de la firme Leitz.

Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Liège, Liège (Belgique)

Etudes sur les fibres naturelles et de synthèse

II. Propriétés des fibres de collagène : Etude de la rétraction des tendons de queue de rat à l'état sec et en présence d'un excès d'eau. Longeur, gonflement et propriétés mécaniques des tendons en présence d'eau en dessous et au-dessus de la température de rétraction

Par Jean F. M. Oth

Avec 12 figures en 14 détails et 1 tableau

(Reçu p. p., le 6 décembre 1958)

1. Introduction

La rétraction du collagène sous l'action de la chaleur et en présence d'eau est un phénomène bien connu qui a été l'objet de nombreuses études (1). La nature de ce phénomène n'a cependant pas été parfaitement comprise: certains auteurs l'interprètent comme étant le résultat d'une hydrolyse ou d'une dénaturation du collagène (2), d'autres comme étant une transition sans plus de précision: *Tobolsky*, dans une note assez récente, parle d'une transition d'une forme cristalline en une autre (3).

Wöhlisch (4) et *Meyer* (5) ont été les premiers à supposer que la rétraction du collagène était le résultat d'une fusion. Certains auteurs ont alors contribué à faire accepter cette interprétation: *Küntzel* (6) en particulier a étudié les propriétés mécaniques de tendons au-dessus de la température de rétraction et a montré qu'ils présentent alors une élasticité comparable à celle du caoutchouc. La preuve décisive que la rétraction du collagène est bien une fusion a été donnée dernièrement par *Garret* et *Flory* (7): par une étude dilatométrique du système collagène-(éthylène)glycol (tendons d'Achille du bœuf), ces auteurs ont pu montrer que le collagène est, à température relativement élevée, le siège d'une transition de phase de premier ordre (fusion). Ils ont montré également que la température de transition observée est une fonction de la composition du mélange collagène-glycol. En appliquant à leurs résultats la théorie relative à l'abaissement du point de fusion des polymères par un diluant, ils ont même pu estimer l'enthalpie de fusion du collagène.

2. But du présent travail

Nous nous sommes tout d'abord proposé de mettre en évidence la rétraction du collagène sec, en nous basant sur les observations de *Garret* et *Flory* (7). Nous avons ensuite étudié la longueur, les propriétés mécaniques et le gonflement de fibres de collagène en présence d'un excès d'eau en fonction de la température, aussi bien en dessous qu'au-dessus de la température de rétraction t_s. Nous avons étudié l'influence du tannage (pontage chimique) sur ces propriétés. Nous avons également essayé de mettre en évidence la réversibilité du phénomène de rétraction, réversibilité que l'on est en droit d'attendre si ce phénomène est bien le résultat d'une transition de phase.

3. Résultats expérimentaux

3–1. Echantillons étudiés

Les fibres de collagène que nous avons étudiées sont des tendons de queue de rat (rat blanc). Ces tendons présentent l'avantage d'être facilement isolés: on les retire de la queue du rat aussi facilement que les fils conducteurs d'un câble électrique isolé. Ils se présentent sous l'aspect de fins filaments blancs. Ces filaments sont séparés les uns des autres, immédiatement rincés à l'eau distillée et conservés en présence d'un peu d'eau à 0° C. Observés au microscope polarisant, ils présentent une forte biréfringence et une section particuliérement uniforme, bien que très petite (de l'ordre de 10^{-4} cm^2). Ces tendons (et surtout ceux de queue de kangourou et les tendons d'Achille du bœuf) ont été étudiés aux rayons X par différents auteurs et présentent des diagrammes de diffraction caractéristiques (8).

Une telle fibre de collagène constitue donc un système polymérique présentant une cristallinité très grande, les molécules constitutives étant orientées parallèlement à l'axe de la fibre. Supposons que ce système organisé subisse, à une certaine température, une transition de phase de premier ordre, c'est-à-dire se transforme en un système polymérique amorphe: on peut prédire les propriétés des fibres en dessous et au-dessus de la tempéra-

ture de transition et leur comportement en présence d'un excés de diluant (ici l'eau).

3–2. Etude des fibres non tannées sèches

Voyons tout d'abord quel doit être le comportement des fibres sèches.

La longueur sous tension nulle d'une fibre sèche doit augmenter avec la température et le coefficient d'expansion linéaire doit être du même ordre que celui d'une substance organique cristalline simple. Si le collagène ne se décompose pas avant sa température de transition de premier ordre, les fibres doivent se rétracter fortement à cette température, les molécules prenant la configuration de pelote statistique (configuration la plus probable pour des macromolécules) (9). En extrapolant les mesures de *Garret* et *Flory* (7), on peut estimer la température de transition du collagène sec à 150 °C environ. Suivant les constatations de ces auteurs, cette température ne peut être observée par dilatométrie, car le collagène se décompose avant de l'atteindre (10). Nous avons pensé pouvoir observer la rétraction du collagène sec en chauffant très rapidement une petite portion de fibre sous microscope: une vitesse de chauffe très grande doit en effet permettre d'atteindre la température de rétraction avant une décomposition appréciable de l'échantillon et donc permettre l'observation de la rétraction. Nous avons réussi à faire cette mesure en utilisant une platine chauffante (11) et en mettant un peu de P_2O_5 dans la chambre de mesure, afin d'être certain que la fibre étudiée soit parfaitement sèche: la température de rétraction observée sur différents échantillons varie entre 190 °C et 215 °C. En moyenne, on a trouvé:

$$t_s = 200° \pm 10°C$$

(la vitesse d'échauffement était de l'ordre de 1° à la minute).

La fig. 1 reproduit une partie des photos prises au microscope au cours d'une de ces expériences. En mesurant sur les photos les longueurs de l'échantillon (en unités arbitraires) aux différentes températures, nous avons établi la relation longueur-température reproduite sur la fig. 2.

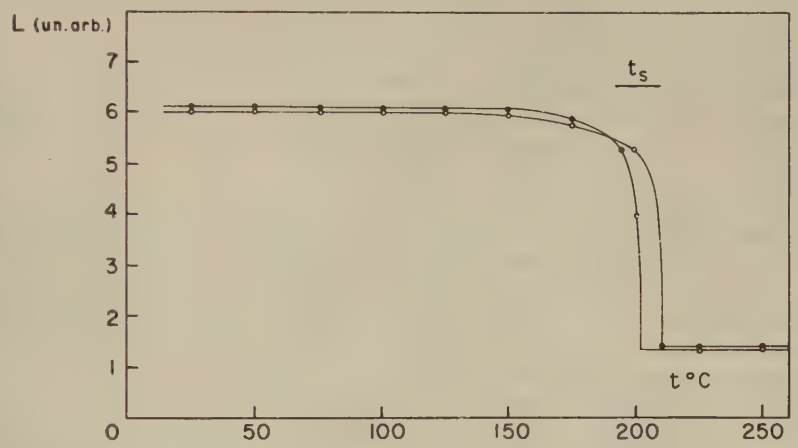


Fig. 2. Rétraction du collagène sec: longueur en fonction de la température

Les mesures ne sont cependant pas suffisamment précises pour permettre le calcul du coefficient d'expansion linéaire; par contre, elles permettent le calcul du degré de rétraction L_{i0}/L_{c0}: on trouve en moyenne (sur plusieurs échantillons):

$$L_{i0}/L_{c0} = 0{,}20 \pm 0{,}04$$

L_{i0} et L_{c0} étant respectivement les longueurs amorphe et cristalline des échantillons secs sous tension nulle.

1. Rétraction du collagène sec: microphotographié d'un même échantillon sec à trois températures différentes. A gauche, ntillon cristallin à 180° C – au milieu, début de la rétraction de la fibre à 195° C – à droite, fibre totalement rétractée à 220° C

Ce résultat est peu reproductible: les fibres adhèrent en effet à la fenêtre de la cellule de mesure et la longueur L_{i_0} est ainsi entachée d'une erreur importante.

Nous n'avons pas essayé de déterminer les courbes force-longueur sur les fibres sèches car, aux températures élevées qui nous intéressent, les échantillons se décomposent rapidement.

3–3. Etude des fibres non tannées en présence d'un excès d'eau

3–3a. Gonflement des fibres

Les fibres de collagène gonflent fortement dans l'eau à température ordinaire tout en gardant leur structure cristalline (biréfringence, diffraction des rayons X . . .). Ce point est important à signaler dès maintenant: aucune théorie ne permet en effet de prédire le gonflement d'un cristal en présence d'un diluant. Le gonflement observé impliquerait donc la présence dans les fibres d'un certain pourcentage de phase amorphe. Cependant, les études aux rayons X faites par *Bear* sur les tendons de queue de kangourou (12) et par *Zaides* (13), montrent qu'il n'en est rien et que c'est bien le »cristal de collagène« qui gonfle en présence d'eau. Suivant ces auteurs, les molécules de collagène présentent, dans les fibres cristallines, une configuration hélicoïdale et les hélices sont orientées avec leur axe parallèle à celui de la fibre. Les caractéristiques cristallographiques de cet arrangement sont modifiées par fixation d'eau: le pas de l'hélice augmente avec la quantité d'eau fixée (du moins les »spacing« longitudinaux responsables des diagrammes observés aux petits angles), ainsi que la distance entre axes d'hélices voisines. Suivant leur teneur en eau, les fibres présentent ainsi une structure cristalline de caractéristiques variables. Cette propriété particulière des fibres de collagène est liée à la nature même des molécules: on sait, grâce aux travaux de *Pauling* notamment (14), que la stabilité des structures que présentent les protéines est assurée par tout un ensemble de liaisons hydrogène; les molécules d'eau pourraient assurer certaines de ces liaisons en modifiant les distances entre groupes d'atomes.

Nous avons étudié le gonflement du collagène en observant sous microscope des portions de fibres en présence d'eau.

L'échantillon est introduit dans une petite cellule dont la chambre est formée par deux fenêtres de quartz séparées par un joint en caoutchouc (0-ring); cette cellule est introduite dans un bloc en laiton dont la température est contrôlée par une circulation d'eau pompée hors d'un thermostat (voir figure n° 3). Le bloc est monté sur la platine d'un microscope et l'échantillon étudié (3 mm. de long et 0,2 à 0,3 mm. de diamètre) est micro-photographié tout d'abord à l'état sec, puis en présence d'un excès d'eau à différentes températures. On mesure sur les photos la longueur et le diamètre de l'échantillon dans les différentes conditions; on calcule, en unités arbitraires, les volumes sec et gonflés et, en valeur absolue, la fraction de volume v_2 de collagène dans la fibre gonflée suivant la relation:

$$v_2 = V_0/V = L_0 D_0^2 / L D^2 \qquad [1]$$

L_0, D_0 et V_0 étant la longueur, le diamètre et le volume (unités arbitraires) de l'échantillon sec, L, D et V les valeurs correspondantes pour l'échantillon gonflé.

Etant donné le grossissement final des photos (environ 40 x) et la précision du repérage, on estime l'erreur sur v_2 à 2% environ.

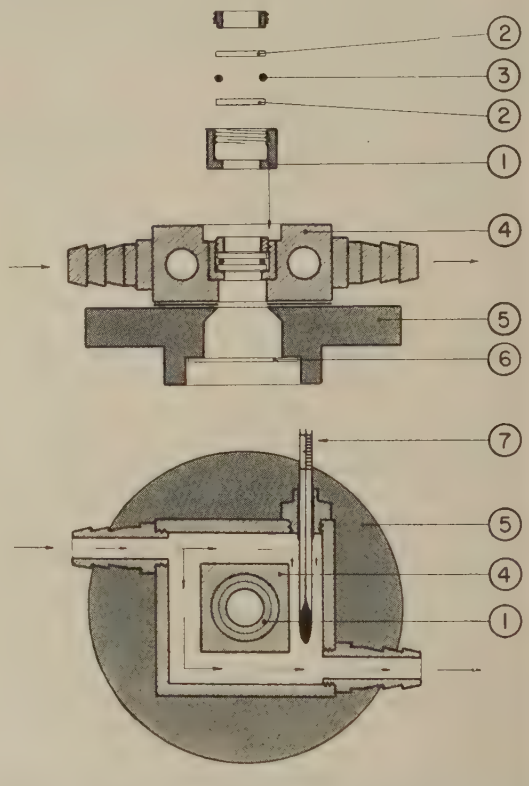


Fig. 3. Cellule pour les mesures de gonflement sous microscope: *1* corps de cellule – *2* fenêtres de quartz – *3* 0-ring – *4* bloc thermostatisé – *5* base en ébonite – *6* fenêtre – *7* thermomètre – Les flèches indiquent la circulation d'eau

Nous avons constaté que le gonflement des fibres cristallines n'est pas isotrope: la longueur de l'échantillon augmente de 10% quand on le met en présence d'eau, alors que son diamètre augmente de 30% environ. Cette différence de gonflement suivant les directions principales de la fibre s'interprète aisément si l'on accepte le modèle de *Bear* (12): l'augmentation de la longueur corre-

spond à la fixation d'eau entre les spires de chaque hélice avec augmentation de leur pas et donc de la longueur totale de la fibre; l'augmentation du diamètre s'explique par une fixation et adsorption d'eau entre les chaînes. Les énergies de liaison seraient donc beaucoup plus importantes entre les spires consécutives d'une même molécule qu'entre chaînes voisines.

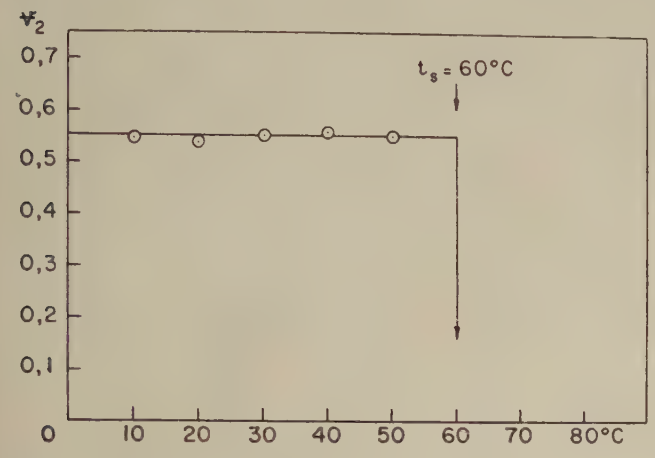


Fig. 4. Gonflement dans un excès d'eau de fibres non tannées: fraction de volume de collagène dans les fibres gonflées en fonction de la température

Sur la fig. 4, nous avons porté les valeurs de v_2 en fonction de la température. On voit que les fibres cristallines gonflent en présence d'eau en excès jusqu'à atteindre un volume double de leur volume sec; ce gonflement est, aux erreurs de mesure près, indépendant de la température. Au-dessus de la température de rétraction, les fibres gonflent fortement mais aucune valeur d'équilibre ne peut être mesurée (le gonflement augmente dans le temps et les fibres se transforment en une masse gélatineuse).

3–3b. Température de rétraction dans l'eau des fibres non tannées

La température de rétraction est mesurée au microscope en observant continuellement l'échantillon pendant que l'on élève lentement la température du bain de contrôle et donc de la cellule de mesure (cellule pour la mesure de gonflement). Nous avons observé que la température de rétraction dans l'eau des fibres non tannées est en moyenne de:

$$t_s = 60{,}0° \pm 0{,}5°\,\mathrm{C}$$

(moyenne sur plusieurs échantillons).

3–3c. Propriétés mécaniques des tendons en présence d'eau

Voyons maintenant ce que doivent être les propriétés mécaniques des fibres en présence d'eau en excès.

En dessous de la température de rétraction, les fibres doivent suivre en principe la loi de *Hooke*, c'est-à-dire présenter une élongation proportionnelle à la tension à laquelle elles sont soumises. De plus, le module de *Young* des fibres doit être élevé. Ce module se déduit des courbes force-longueur et du poids sec w_0 de l'échantillon, la densité des fibres sèches étant connue ($d_0 = 1{,}34 \pm 0{,}01$) (13). On peut écrire en effet:

$$Y = \frac{d\,\tau}{d(L/L_0)} = \frac{d_0}{w_0} L_0^2 \frac{d\,f}{d\,L}\,.$$

τ étant la tension à laquelle l'échantillon est soumis, L_0 et L les longueurs de l'échantillon sous tension nulle et sous la tension τ, f la force appliquée à l'échantillon.

Les courbes force-longueur à température constante sont aisément obtenues avec l'appareil que nous avons décrit dans l'article précédent (16). Les poids secs des échantillons sont obtenus par pesée sous vide à l'aide d'une spirale de quartz très sensible.

Les fibres sont en effet très légères (1 à 2 mg.) et très hygroscopiques, d'où la nécessité de notre montage représenté sur la figure n° 5. Le tube de pesée est maintenu sous vide poussé (10^{-4} mm. de Hg) pendant plusieurs jours jusqu'à obtention d'un poids constant. La distance séparant les index de la spirale (avec et sans échantillon) est mesurée au cathétomètre à 0,005 mm. près et permet le calcul du poids sec de l'échantillon. La sensibilité de la spirale étant de 0,547 mg./mm., on obtient ce poids sec à 0,5% près avec la plus grande facilité. La spirale est calibrée à l'aide de cavaliers de balance de précision.

La fig. 6 montre le type de courbe force-longueur que l'on obtient avec les fibres cristallines en présence d'eau. Les fibres n'obéissent pas à la loi de *Hooke*; le module de *Young* augmente avec le pourcentage d'élongation pour tendre vers une valeur élevée de l'ordre de $5 \cdot 10^{10}$ dynes/cm^2. Il est intéressant de remarquer que cette valeur limite du module de *Young* n'est que 10 fois plus petite que celle des métaux comme l'aluminium; elle est très supérieure à celle que présentent les fibres polymériques de synthèse les plus résistantes, telles les fibres de nylon. Ceci justifie l'hypothèse que nous faisons en admettant une cristallinité totale des échantillons.

Le coefficient d'expansion thermique des fibres cristallines en présence d'eau n'a plus

une cause simple. En plus de l'expansion thermique proprement dite, la variation du gonflement avec la température modifie la longueur des fibres. Il serait normal d'observer un coefficient d'expansion linéaire négatif qui indiquerait une diminution du gonflement des fibres quand la température augmente. Les courbes force-longueur mesurées à des températures croissantes sont identiques mais légèrement décalées vers les longueurs élevées (fig. 7). De ce décalage sur l'axe des longueurs, on déduit, pour le coefficient d'expansion apparent, la valeur suivante:

$$\frac{1}{L_0}\frac{dL}{dT} = 4 \times 10^{-5}.$$

Au-dessus de la température de rétraction (que l'on observe facilement sur les fibres montées dans l'appareil), on doit s'attendre à ce que les fibres présentent une élasticité analogue à celle du caoutchouc et un gonflement d'équilibre en présence d'un diluant en excès, pour autant que les fibres contiennent des liens intermoléculaires. En réalité, les fibres non tannées gonflent fortement au-dessus de la température de rétraction sans atteindre un volume d'équilibre. De plus, les fibres amorphes ne présentent aucune force de rétraction s'opposant à leur déformation: les fibres ne reviennent même pas à leur dimension initiale après relâchement. On en conclut que les tendons de queue de rat ne sont pas pontés à l'état naturel. Si l'on veut étudier les propriétés des fibres de

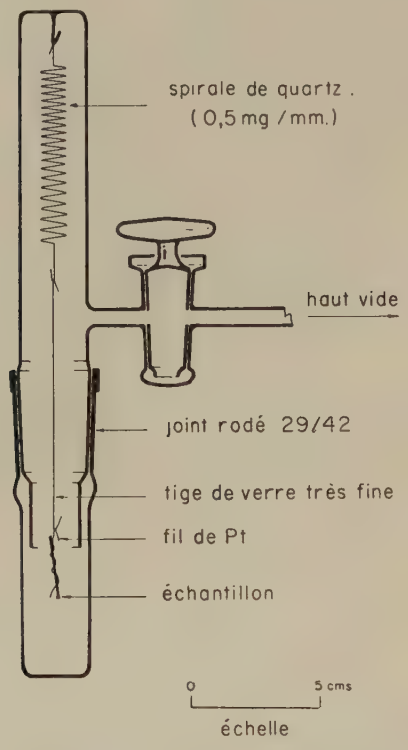


Fig. 5. Appareil pour le séchage et la pesée des échantillons sous vide poussé

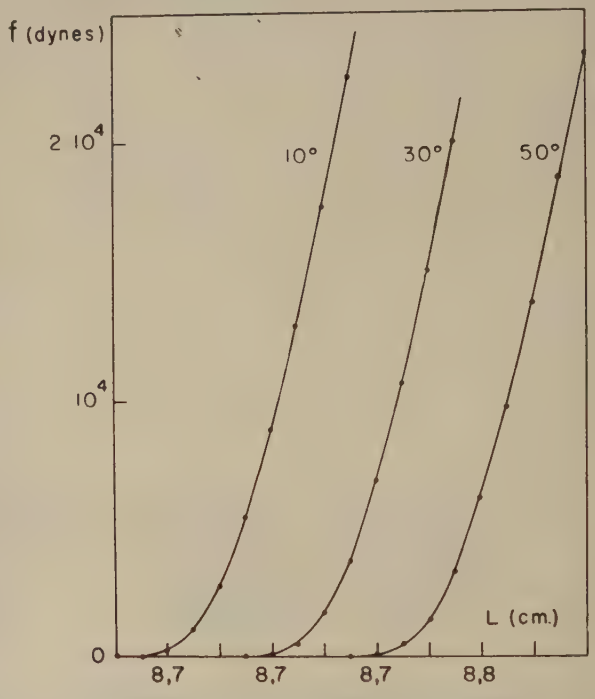


Fig. 7. Influence de la température sur la relation force-longueur pour les fibres cristallines dans l'eau

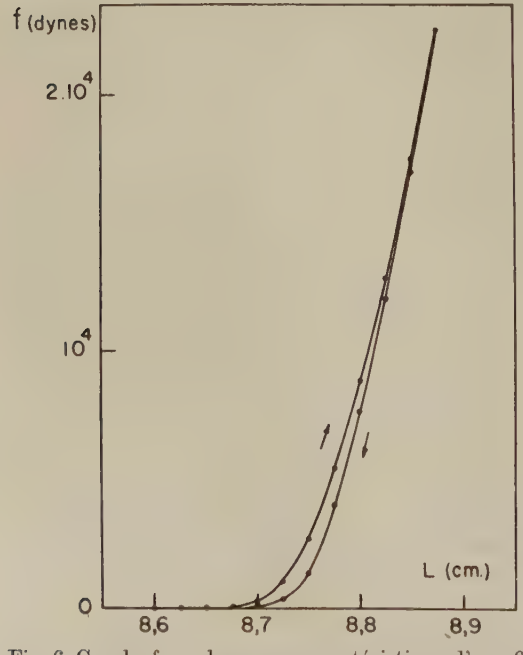


Fig. 6. Courbe force-longueur caractéristique d'une fibre cristalline en présence d'un excès d'eau

collagène amorphe, il y a lieu d'y introduire des liens intermoléculaires; le tannage a pour but l'introduction contrôlée de tels liens dans les fibres.

3–4. Etude des fibres tannées en présence d'un excès d'eau

3–4a. Tannage des fibres

Le tannage des fibres a pour but d'y introduire des liens intermoléculaires et d'en modifier ainsi les propriétés au-dessus et éventuellement en dessous de la température de rétraction. De nombreux agents tannants peuvent être utilisés; nous avons recherché ceux qui permettent un contrôle aisé du degré de tannage et forment des liens intermoléculaires très stables (certains agents forment en effet des liens qui sont très aisément hydrolysés et ne conviennent donc pas). Nous avons été guidés dans notre choix par les ouvrages de *McLauglin* et *Theis* (17) et de *Gustavson* (18).

Nous avons tout d'abord utilisé des solutions aqueuses de formaldéhyde: les ponts formés avec ce réactif s'étant révélés insuffisamment stables au cours des mesures, nous avons finalement utilisé pour le tannage des solutions de *p*-benzoquinone. Les réactions qui sont supposées se produire entre ces agents tannants et la protéine sont discutées dans les ouvrages cités. Nous nous contenterons de donner ici le mode opératoire suivi lors du traitement des fibres.

La méthode permettant le meilleur contrôle du tannage consiste à mettre les fibres dans un grand excès d'une solution aqueuse diluée de l'agent tannant. Pour le tannage à la *p*-benzoquinone, on utilise des solutions à 0,100 gr. de quinone pour 100 cc. La quinone doit être fraîchement purifiée (par sublimation sous vide) et les solutions fraîchement préparées. Le tannage est effectué à 25°C pendant des temps variables; on lave les fibres à l'eau distillée pour arrêter la réaction. Les fibres tannées à la quinone sont colorées en rose pour les tannages faibles et en rouge puis en brun pour les tannages poussés.

3–4b. Gonflement dans l'eau des fibres tannées

Le gonflement dans un excès d'eau des fibres cristallines tannées doit être très peu différent de celui des fibres non tannées. Par contre, au-dessus de la température de rétraction, les fibres tannées doivent gonfler jusqu'à une valeur d'équilibre dépendant de la concentration en liens intermoléculaires introduits dans les fibres. Le gonflement doit être d'autant moins important (v_2 d'autant plus grand) que cette concentration en liens est plus élevée, si les fibres rétractées obéissent aux mêmes relations thermodynamiques que les réseaux polymériques amorphes.

Les mesures effectuées sous microscope sur des portions de fibres tannées différemment confirment ces prévisions. Ainsi que le montre la fig. 8, le gonflement des fibres cristallines est légèrement modifié par le tannage; il semble ne pas être influencé par la température. Par contre, le gonflement des fibres amorphes est d'autant plus faible (v_2 d'autant plus grand) que le tannage a été plus poussé, ainsi que la théorie permet de le prévoir. La figure montre de plus que le gonflement des fibres amorphes diminue quand la température augmente: ce fait

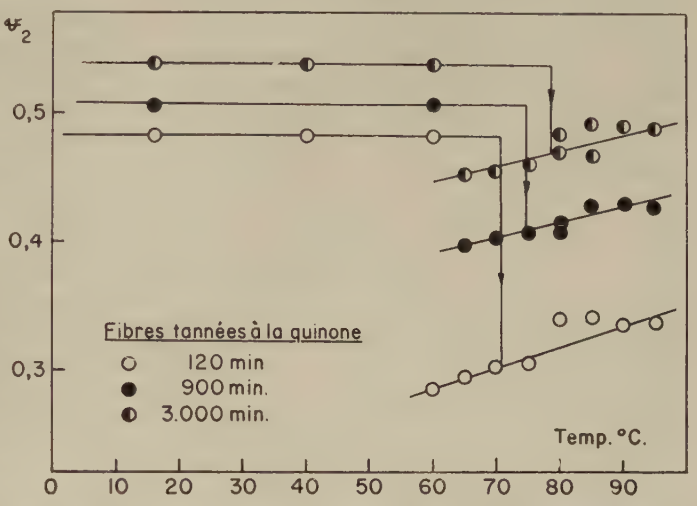


Fig. 8. Gonflement dans un excès d'eau des fibres tannées: fraction de volume du collagène dans les fibres gonflées en fonction de la température

indique que, suivant la même théorie, la chaleur de mélange collagène amorphe-eau doit être négative.

3–4c. Température de rétraction des fibres tannées

On remarque également sur la fig. 8 que la température de rétraction des fibres tannées augmente avec le degré de tannage. Cet effet est particulièrement bien connu dans l'industrie du cuir: la mesure de la température de rétraction des peaux est en effet utilisée comme méthode de contrôle du tannage (17). Il semble que cet effet soit lié au fait que le tannage diminue sensiblement le degré de gonflement des fibres cristallines avec, comme résultat, un abaissement moins important du point de fusion du collagène sec.

3–4d. Propriétés mécaniques des fibres tannées

Les propriétés mécaniques des fibres cristallines ne doivent pas être très modifiées par le tannage. C'est bien ce que l'on observe: les courbes force-longueur mesurées sur des fibres tannées différemment conduisent à des résultats tout à fait analogues à ceux que l'on a obtenus sur les fibres non tannées. Le module de *Young* calculé à partir de la partie linéaire des courbes force-longueur et du poids sec des échantillons est pratiquement le même pour toutes les fibres.

Les propriétés des fibres au-dessus de leur température de rétraction seront très modifiées par le tannage. Les fibres rétractées ne pourront plus fluer et elles présenteront une élasticité analogue à celle du caoutchouc vulcanisé. La relation théorique qui doit le mieux exprimer les résultats des mesures force-longueur sera celle relative aux réseaux polymériques amorphes gonflés dans un diluant en excès (19). Cette relation, établie par *P. J. Flory* dans le cas particulier des réseaux formés dans un état orienté, s'écrit (20):

$$f = B\,T\,L\,(1 - L_i^3/L^3) \qquad [3]$$

avec

$$B = k\,\nu\,\langle a\rangle_0^2/L_{i0}^2 \qquad [3a]$$

et

$$L_{i0} = L_i\,v_2^{1/3} \qquad [3b]$$

f est la force de rétraction exercée par l'échantillon maintenu sous une longueur L,

L_i est la longueur de l'échantillon non déformé et en présence d'un excès de diluant; c'est la longueur de l'échantillon isotrope gonflé,

L_{i0} est la longueur de l'échantillon à l'état isotrope et sec,

ν est le nombre de liens intermoléculaires présents dans l'échantillon,

v_2 est la fraction de volume de polymère dans l'échantillon gonflé,

$\langle\alpha\rangle_0$ est un paramètre qui diffère peu de l'unité (20).

Le coefficient B caractérise l'échantillon au point de vue du pontage et de ses dimensions macroscopiques. Pour la comparaison des fibres entre elles, seul est significatif le nombre de liens intermoléculaires par unité de volume de fibre sèche $\nu/N_a V_0$ (exprimé ici en moles de liens par cc.; N_a est le nombre d'*Avogadro* et V_0 le volume sec de l'échantillon). On caractérisera donc un échantillon par la quantité $\nu\langle\alpha\rangle_0^2/N_a V_0$ que l'on déduira de la valeur de B, du poids sec w_0, de la longueur isotrope gonflée L_i et de la fraction de volume v_2 de collagène dans la fibre amorphe gonflée, suivant la relation:

$$\frac{\nu\langle\alpha\rangle_0^2}{N_a V_0} = \frac{B^*}{R} = \frac{B}{R}\,\frac{L_i^2}{w_0}\,d_0\,v_2^{2/3}.$$

Les valeurs de B et L_i sont obtenues de manière simple et précise à partir des résultats force-longueur en portant en graphique les valeurs de f/TL en fonction des valeurs de $1/L^3$ correspondantes. Les résultats portés de cette manière doivent donner une droite dont les intersections avec les axes des f/TL et $1/L^3$ seront respectivement égales à B et $1/L_i^3$. C'est sous cette forme que nous avons rassemblé, dans le graphique n° 9, les résultats des mesures effectuées à 85° C sur des fibres tannées différemment. On voit immédiatement que la relation théorique [3] est bien vérifiée; les écarts observés ne sont appréciables qu'aux longueurs élevées (déformations importantes). Dans le tableau numérique ci-dessous, nous avons rassemblé les données nous ayant permis le calcul des concentrations en liens intermoléculaires (au facteur $\langle\alpha\rangle_0^2$ près) dans les fibres étudiées.

Le temps de tannage est donné en minutes, la longueur isotrope gonflée L_i en cm., B en dynes/degré. cm., le poids sec w_0 en gr., B^* en ergs/degré. cc. et $\{\nu\langle\alpha\rangle_0^2/N_a V_0\}$ en moles/cc.

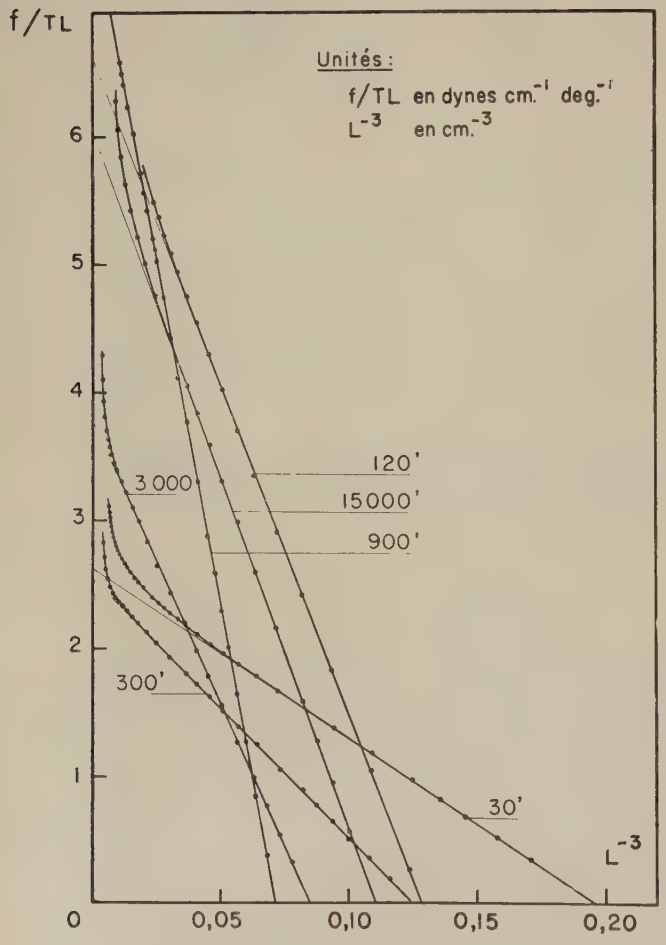


Fig. 9. Relation force-longueur pour les fibres tannées et rétractées: on a porté en ordonnées les valeurs de f/TL et en abscisses les valeurs de $1/L^3$ correspondantes

Tableau 1

Temps de tannage	L_i	B	$w_0 \times 10^3$	v_2	$B^* \times 10^3$	$\left\{\frac{\nu\langle\alpha\rangle_0^2}{N_a V_0}\right\} \times 10^6$
30	1,720	2,63	0,654	0,288	6,9$_6$	84
120	1,976	6,61	1,538	0,353	11,2	135
300	1,997	2,55	0,563	0,407	13,3	160
900	2,404	7,70	1,992	0,446	17,7	210
3.000	2,284	3,80	0,781	0,468	20,5	247
15.000	2,084	6,12	1,102	0,627	23,7	285

Ce tableau montre immédiatement que la concentration en liens intermoléculaires augmente avec le temps de tannage des fibres, comme on doit s'y attendre.

3-4e. Longueur des fibres tannées en fonction de la température

En enregistrant les débuts des courbes force-longueur à différentes températures sur les fibres cristallines et amorphes, on peut déduire de manière précise la dépendance de la longueur des échantillons avec la température. Le graphique n° 10 montre cette dépendance pour des fibres tannées différemment. On remarque que la longueur cristalline est pratiquement constante, alors que la longueur des fibres amorphes L_i diminue quand la température augmente. Cette diminution est due au fait que le gonflement des fibres diminue quand la température augmente.

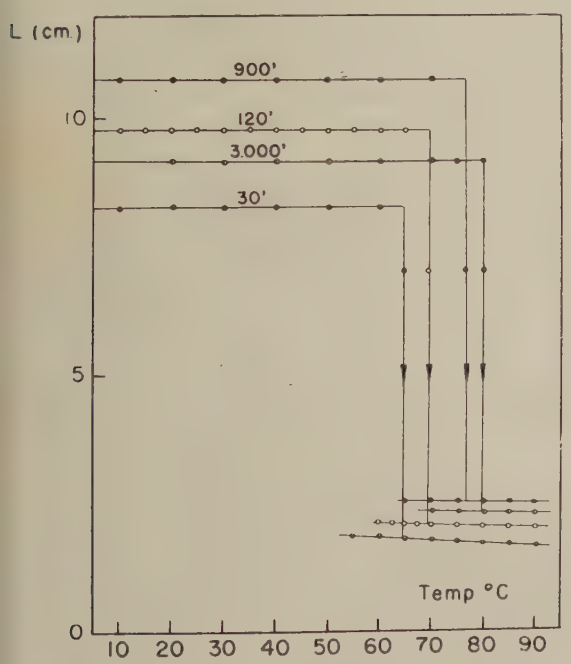


Fig. 10. Rétraction des fibres de collagène tannées en présence d'un excès d'eau: longueur des échantillons en fonction de la température

3-5. Etude de la réversibilité de la rétraction

Si la rétraction du collagène est bien le résultat d'une fusion, on doit pouvoir recristalliser les fibres de manière à ce qu'elles retrouvent – en partie tout au moins – leur organisation et leur longueur cristalline.

Nous avons essayé de recristalliser les fibres tannées et amorphes en les étirant à température élevée puis en les refroidissant brusquement, la force appliquée étant maintenue constante. C'est de cette manière que l'on cristallise le caoutchouc naturel en fibres orientées (21). La recristallisation des tendons tannés et rétractés s'est révélée très aisée à effectuer suivant cette méthode, ainsi que le prouve l'expérience que nous décrivons ci-dessous.

Une fibre de 10 cm. de long environ, tannée 120 minutes à la *p*-benzoquinone est montée dans le dynamomètre décrit précédemment (16). La fibre est immergée dans l'eau et sa longueur cristalline est mesurée à différentes températures. On amène l'échantillon à une température un peu supérieure à celle de rétraction et on laisse la fibre se raccourcir spontanément (c'est-à-dire sous force nulle). On mesure alors la longueur isotrope L_i de la fibre amorphe gonflée en fonction de la température ($t > t_s$) en enregistrant le début des courbes force-longueur. Ces mesures sont faites de 5 en 5° jusqu'à la température de 90°C. On peut ainsi établir le graphique longueur-température caractéristique de notre échantillon.

A 90°C, on étire rapidement l'échantillon à une longueur élevée (environ égale aux $^2/_3$ de sa longueur cristalline); on maintient *cte*, par contrôle automatique (16), la force ainsi développée par l'échantillon pendant qu'on le refroidit brutalement à 10°C. L'échantillon s'allonge tout d'abord rapidement sous la force appliquée, puis plus lentement ensuite. On maintient la température de 10°C pendant un temps suffisant pour que la longueur de l'échantillon soit quasi constante dans le temps. On relâche alors l'échantillon recristallisé et on le réchauffe en mesurant de 5 en 5° sa longueur correspondant à une force nulle. L'échantillon recristallisé présente une seconde rétraction, moins nette cette fois, entre 30° et 60°C. Finalement, l'échantillon reprend sa longueur amorphe identique à celle que l'on a observée après la première fusion.

La fig. 11 montre clairement l'existence de cette seconde rétraction et prouve ainsi la réversibilité du phénomène de rétraction.

La zone de température sur laquelle s'étend la seconde rétraction s'explique aisément par l'imperfection des cristaux

formés, donnant lieu à une distribution des points de fusion. Remarquons que nous avons réussi à refaire avec la même fibre plusieurs cycles de recristallisation sans détruire en rien les propriétés de la fibre, notamment sans altérer la relation force-

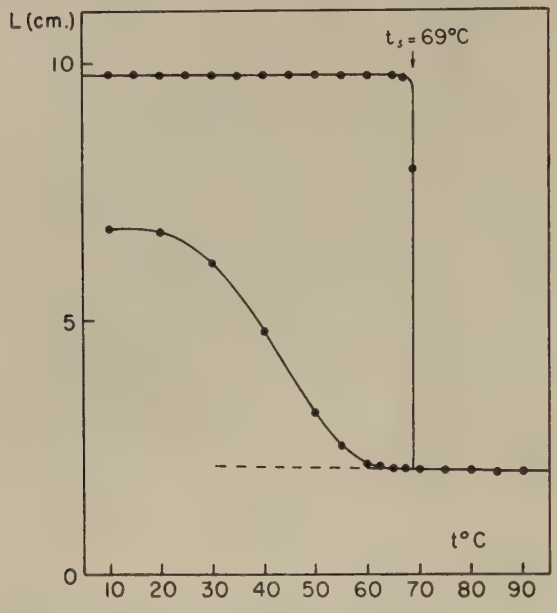


Fig. 11. Mise en évidence de la réversibilité de la rétraction des fibres de collagène tannées: première et seconde rétraction dans l'eau d'une fibre tannée 120 minutes – recristallisation sous tension

était d'autant plus rapide et plus important que le tannage des fibres était poussé. Ceci pourrait s'expliquer en admettant que la recristallisation des chaînes est initiée aux liens intermoléculaires et, comme ceux-ci sont introduits dans les fibres orientées, la

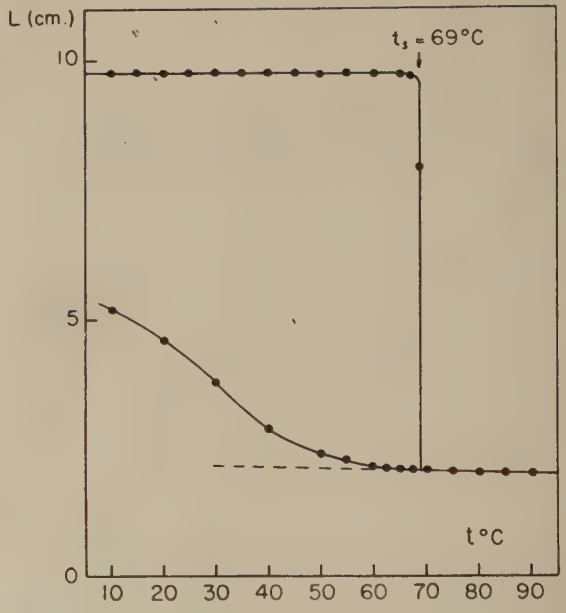


Fig. 12. Mise en évidence de la réversibilité de la rétraction des fibres de collagène tannées: première et seconde rétraction dans l'eau d'une fibre tannée 120 minutes – recristallisation et réallongement spontanés

longueur au-dessus de la température de rétraction.

Nous avons même observé que le réallongement des fibres amorphes pouvait être spontané, c'est-à-dire pouvait se faire par simple refroidissement, l'échantillon étant continuellement sous tension nulle.

Le graphique n° 12 montre le réallongement spontané obtenu avec une fibre tannée 120 minutes, refroidie de 90°C à 10°C et maintenue à cette température pendant 24 heures. L'échantillon s'est réallongé spontanément d'environ trois centimètres et, au cours du second chauffage, il s'est progressivement raccourci pour reprendre sa longueur isotrope normale vers 60°C.

Nous avons observé également, au microscope, ce réallongement spontané des échantillons tannés. Ce réallongement que l'on observe en refroidissant le bloc de mesure après avoir étudié le gonflement d'un échantillon est accompagné de l'apparition d'une biréfringence très nette des fibres, la direction d'extinction étant parallèle à l'axe de la fibre.

Nous avons remarqué que ce réallongement spontané des fibres amorphes refroidies bien en dessous de la température de rétraction réorganisation de la fibre sera d'autant plus rapide et plus parfaite que ce nombre de ponts sera grand.

4. Conclusions

L'étude dilatométrique du système collagène-glycol effectuée par *Garret* et *Flory* (7) montre que cette protéine est, à température relativement élevée, le siège d'une transition de phases de premier ordre, d'une fusion. En considérant la rétraction que subissent les fibres de collagène (tendons de queue de rat) sous l'action de la chaleur (60°C dans l'eau) comme le résultat de cette fusion, nous avons été amenés à prévoir et vérifier certaines propriétés de ces fibres.

– En tout premier lieu, nous avons pu mettre en évidence la rétraction des fibres sèches; nous avons trouvé qu'elle avait lieu à 200°C et que le degré de rétraction était alors de

$$L_{i0}/L_{c0} = 0{,}20\,.$$

La température de rétraction trouvée (200°C) est nettement plus élevée que la

température de fusion $t_m = 150°C$ obtenue par extrapolation des résultats de *Garret* et *Flory* (7). Il ne faut cependant pas considérer cet écart en contradiction avec notre interprétation: la température de rétraction n'est pas une température d'équilibre thermodynamique entre phases cristalline et amorphe; elle est supérieure à la température de fusion d'équilibre (de 10° environ, ainsi que nous l'avons montré dans une étude sur la rétraction de fibres de caoutchouc orientées) (22). D'autre part, la valeur $t_m^0 = 150°C$ trouvée par extrapolation des résultats de *Garret* et *Flory* est très approximative; on peut s'en rendre compte en examinant le graphique n° 2 de la référence n° 7.

– La rétraction des tendons en présence d'eau est bien connue; elle a lieu à 60°C pour des échantillons non tannés. Cette température de rétraction résulte de l'abaissement du point de fusion du collagène par l'eau. Les fibres cristallines gonflent en effet fortement dans ce diluant: la fraction de volume de collagène dans les fibres gonflées étant de 0,5 environ, il n'est pas étonnant que la température de rétraction soit alors abaissée de 200° à 60°C.

– Nous avons pu montrer que les propriétés mécaniques des fibres de collagène en dessous de leur température de rétraction s'interprètent très bien en supposant les fibres entièrement cristallines. Le gonflement important des fibres dans un excès d'eau n'est donc pas dû à la présence de collagène amorphe, mais correspond à une déformation, par hydratation, de la structure cristalline. Ce point a été mis clairement en évidence par *Bear* (12) et par *Zaides* (13).

– Les propriétés mécaniques des tendons en présence d'eau et au-dessus de la température de rétraction s'interprètent parfaitement bien en considérant que les fibres sont dans un état amorphe. En particulier, les fibres tannées possèdent dans ces conditions une élasticité analogue à celle du caoutchouc vulcanisé: elles présentent des courbes force-longueur obéissant très bien à la relation d'élasticité établie pour les réseaux polymériques amorphes.

– Le gonflement des fibres tannées en présence d'eau et au-dessus de la température de rétraction peut être traité également comme le gonflement d'un réseau polymérique amorphe. Plus la concentration en liens intermoléculaires est grande, plus le gonflement des fibres doit être petit. Les résultats confirment cette manière de voir. De plus, toujours suivant la théorie des réseaux polymériques amorphes, la diminution du gonflement observé lors de l'augmentation de la température permet de conclure que la chaleur de dilution caractéristique du système collagène-eau doit être négative (ou, si l'on veut, le paramètre $\varkappa_1 = -d\,\chi_1/d\,\ln T$ intervenant dans la théorie des solutions de polymères doit être négatif) (23).

– La rétraction des fibres de collagène dans l'eau présente une certaine réversibilité. Les fibres pontées recristallisent facilement si on les refroidit en les maintenant sous tension: elles retrouvent une partie de leur longueur cristalline, de leur biréfringence et présentent, au cours d'un second échauffement, une seconde rétraction. On a même observé que les fibres fortement tannées et rétractées dans l'eau se réallongent spontanément si on les refroidit puis les maintient à basse température pendant un temps suffisant. Ce réallongement spontané indique une recristallisation avec orientation préférentielle des chaînes suivant l'axe de la fibre. Cette orientation est démontrée par le fait que les fibres réallongées spontanément sont biréfringentes, la direction d'extinction coïncidant avec l'axe de la fibre. Ce réallongement spontané des fibres est d'autant plus marqué que le tannage a été poussé. On doit donc conclure que la recristallisation est initiée aux ponts: ceux-ci sont la mémoire que possède l'échantillon de sa structure native. Les fibres de caoutchouc pontées dans un état fortement orienté présentent une recristallisation analogue (22).

Résumé

Les tendons de queue de rat (collagène) se rétractent fortement quand on les chauffe en présence d'eau. Ce phénomène bien connu doit être interprété comme étant le résultat d'une fusion. Les propriétés mécaniques des tendons tannés (pontés chimiquement) sont nettement différentes en dessous et au-dessus de la température de rétraction: en dessous de cette température, les fibres se comportent comme un cristal (module de *Young* très élevé) et au-dessus de cette température elles présentent une élasticité analogue à celle du caoutchouc vulcanisé, et les courbes force-longueur obéissent particulièrement bien à la relation d'élasticité établie pour les réseaux polymériques amorphes. De plus, les fibres rétractées présentent un équilibre de gonflement qui s'interprète très bien comme le gonflement d'un réseau polymérique amorphe dans un diluant. Ces faits prouvent clairement que la rétraction du collagène dans l'eau correspond au passage d'un état cristallin à un état amorphe gonflé.

Comme confirmation supplémentaire, nous avons montré que le collagène sec subit également une rétraction mais cette fois à la température élevée de 200°C. Cette température doit être considérée comme la température de fusion du collagène sec.

Le phénomène de rétraction présente une certaine réversibilité que l'on a pu mettre en évidence sur les

fibres fortement tannées: complètement rétractées, ces fibres se réallongent spontanément si on les refroidit à une température très inférieure à la température de rétraction. Ce réallongement doit être interprété comme une recristallisation: les fibres retrouvent en effet une partie de leur biréfringence et présentent, au cours d'un second chauffage, une seconde rétraction.

Zusammenfassung

Sehnen aus dem Rattenschwanz (Kollagen) ziehen sich stark zusammen, wenn sie in Gegenwart von Wasser erhitzt werden. Dieses Phänomen, wohl bekannt, wird auf Grund eines Aufschmelzens erklärt. Die mechanischen Eigenschaften von gegerbten Sehnen (chemisch vernetzt) sind deutlich unterschiedlich unter- und oberhalb der Kontraktionstemperatur: unterhalb dieser Temperatur verhalten sich diese Fasern wie ein Kristall (sehr hoher *Young*-Modul) und oberhalb zeigen sie eine Elastizität analog zu vulkanisiertem Kautschuk, wobei die Kraft-Dehnungskurven die Beziehungen der Elastizität von amorphen Polymeren zeigen. Darüberhinaus zeigen die kontrahierten Fasern ein Quellungsgleichgewicht, das sich so wie die Quellung eines polymeren amorphen Stoffes in einem Lösungsmittel interpretieren läßt. Diese Tatsachen beweisen klar, daß die Kontraktion von Kollagen in Wasser einem Übergang vom kristallisierten in einen gequollenen amorphen Zustand entspricht.

Als weiteren Beweis haben wir gezeigt, daß auch das trockene Kollagen in gleicher Weise einer Kontraktion unterliegt, jedoch bei der erhöhten Temperatur von 200°C. Diese Temperatur muß als Schmelztemperatur des trockenen Kollagens betrachtet werden.

Die Phänomene der Kontraktion zeigen eine gewisse Reversibilität, die man für stark gegerbte Fasern nachweisen kann: vollkommen kontrahiert verlängern sich die Fasern spontan, wenn man sie auf eine Temperatur weit unterhalb der der Kontraktion abkühlt. Diese Längung muß als Rekristallisation interpretiert werden: die Fasern zeigen tatsächlich erneut teilweise ihre Doppelbrechung und bei einer zweiten Erhitzung eine zweite Kontraktion.

Références

1) *Ewald, A.*, Z. physiol. Chem. **105**, 115 (1919); *E. Wöhlisch*, Ergeb. Physiol. **34**, 405 (1932). Pour d'autres références, voir par exemple: *K. H. Gustavson*, The Chemistry and Reactivity of Collagen, Chap. 9, (New York 1956).

2) *Weir, C. E.*, J. Research Natl. Bur. Standards **41**, 279 (1948); J. Research Natl. Bur. Standards **42**, 17 (1949); J. Amer. Leather Chem. Assoc. **44**, 108 (1949). *E. R. Theis* et *R. G. Steinhardt*, J. Amer. Leather Chem. Assoc. **45**, 591 (1950).

3) *Tobolsky, A. V.*, J. Applied Phys. **27**, 673 (1956).

4) *Wöhlisch, E.* et *R. du Mesnil de Rochemont*, Z. Biol. **85**, 406 (1927); *E. Wöhlisch*, Biochem. Z. **247**, 329 (1932); Kolloid-Z. **89**, 239 (1939).

5) *Meyer, K. H.* et *C. Ferri*, Pflügers Arch. ges. Physiol. **238**, 78 (36); Helv. Chim. Acta **18**, 570 (1935).

6) *Küntzel, A.*, dans »*Stiasny* Festschrift« (Darmstadt 1937).

7) *Garret, R. R.* et *P. J. Flory*, Nature **177**, 176 (1956).

8) *Bear, R. S.*, Advances in Protein Chemistry **7**, 69 (1952); *A. L. Zaides*, Kolloid Zhur. **12**, 347 (1950). Pour d'autres références, voir par exemple: *K. H. Gustavson*, The Chemistry and Reactivity of Collagen, Chap. 3, (New York 1956); *J. T. Randall*, Nature and Structure of Collagen (Londres 1953).

9) *Mirsky, A. E.* et *L. Pauling*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **22**, 439 (1936); *W. Kuhn*, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934).

10) *Garret, R. R.* (Communication personelle).

11) »Mikroskopheiztisch 350« de la firme Leitz, Wetzlar (Allemagne).

12) *Bear, R. S.*, J. Amer. Leather Chem. Assoc. **46**, 110 (1951).

13) *Zaides, A. L.*, Kolloid Zhur. **16**, 265 (1954).

14) *Pauling, L., R. B. Corey* et *H. R. Branson*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. **37**, 205 (1951); *L. Pauling* et *R. B. Corey*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. **37**, 241 (1951).

15) *Oth, J. F. M.*, non publié.

16) *Oth, J. F. M.*, Kolloid-Z., **162**. 118 (1959).

17) *McLaughlin* et *Theis*, The Chemistry of Leather Manufactures (New York 1945).

18) *Gustavson, K. H.*, The Chemistry and Reactivity of Collagen, Chap. 13 (New York 1956).

19) *Flory, P. J.*, Principles of Polymer Chemistry, Chap. 11 (Ithaca, N.Y. 1953).

20) *Flory, P. J.*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5222 (1956).

21) *Feuchter, H.*, Kautschuk, p. 6, Dec. 1925; *L. Hock* in *Memmler*, Hdb. der Kautschukwissenschaften (Leipzig 1930).

22) *Oth, J. F. M.* et *P. J. Flory*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1297 (1958).

23) *Flory, P. J.*, Principles of Polymer Chemistry, Chap. 12 (Ithaca, N. Y. 1953).

Aus dem chemischen Laboratorium der Osaka-Universität Osaka (Japan)

Die Untersuchung der Emulsionen durch die Hochdruck-Spritzmethode

Von Naoyasu Sata, Yukio Harisaki und Atuko Tunoda

Mit 4 Abbildungen in 5 Einzeldarstellungen und 5 Tabellen

(Eingegangen am 3. Dezember 1958)

Einleitung

In vorhergehenden Versuchen (1) hatten wir gefunden, daß die Hochdruck-Spritzmethode unter Benutzung der Düsenprüfer für Dieselmotoren besonders geeignet zur Untersuchung der Emulgierung ist.

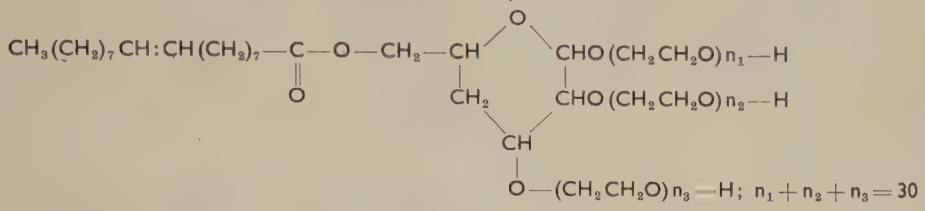
Im folgenden sei über die Wirkung öl- und wasserlöslicher grenzflächenaktiver Substanzen bei Anwendung verschiedener Düsendurchmesser berichtet.

Versuchsmethode und Materialien

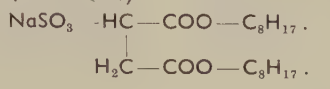
Der Düsenprüfer besteht aus einer handbedienten Plungerpumpe und dem Düsenhalter. Wir haben Düsen vom Durchmesser 0,5 mm und 0,15 mm bei 200 kg/cm² Druck verwendet. Als Öl haben wir zunächst Benzol benutzt, als grenzflächenaktive Substanz Emasol-4130

von der Kaô-Seifenfabrik und Rapizol-80 von der Nippon-Ölfabrik, für deren Zurverfügungstellung wir verbindlich an dieser Stelle danken. Die Eigenschaften der grenzflächenaktiven Substanzen sind folgende:

Emasol-4130 (nichtionisch, wasser- und öllöslich, HLB = 16)



Rapizol-80 (anionisch, wasser- und öllöslich, HLB < 16)



Das Benzol (0,5 cm³) wurde unter 300 kg/cm² in grenzflächenaktiven Substanzen haltiges Wasser (50 cm³) gespritzt und emulgiert. Ein Tropfen der so hergestellten Emulsion wurde sofort in die Zählkammer von *Thoma* eingeführt und mikrophotographiert. (Vergrößerung 450×.) Wiederholte Versuche ergaben ähnliche Resultate. Über eine Fläche von 10 cm² einer Mikroaufnahme haben wir die Tröpfchengrößenverteilung gemessen und die Teilchengrößenhäufigkeits-Analyse nach *Cooper* (2) durchgeführt.

Resultate

Die Ausmessung der Teilchengrößenverteilung (1235 Tröpfchen für die 0,15 mm Düse und 1268 für 0,5 mm Düse) sind als Verteilungskurve nach Oberfläche und Volumen (Abb. 1) dargestellt, die numerischen Werte nach der *Cooper*-Analyse in Tab. 1 zusammengestellt.

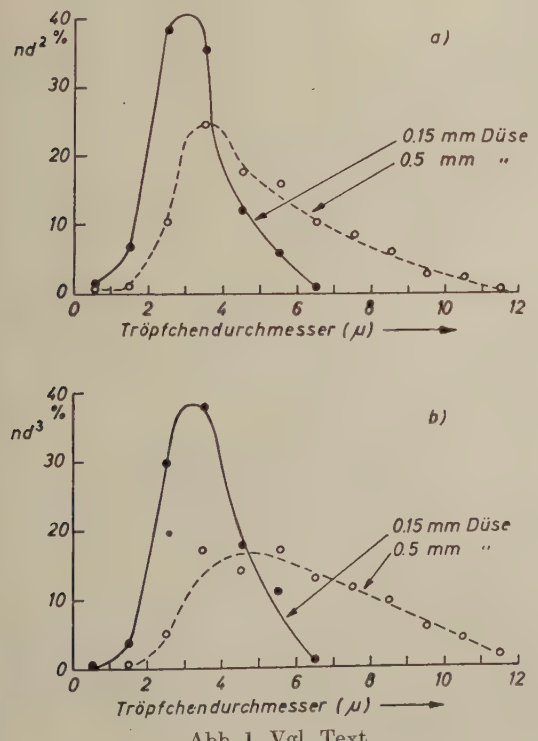


Abb. 1. Vgl. Text

Oberflächenspannung

Um die Adsorption der grenzflächenaktiven Substanzen an den Emulsiontröpfchen zu erkennen, wird die Oberflächenspannung der Lösungen vor und nach der Emulgierung mit der *du Nouy*-Waage gemessen.

Abb. 2 und 3 zeigen die Oberflächenspannungs-Kurven von Emasol- und Rapizollösungen. Die Messungen wurden 24 Stunden nach der Emulgierung an der Emulsionsmutterlauge durchgeführt.

Der Unterschied der Oberflächenspannung der Emulsionen mit beiden Düsen liegt innerhalb der Fehlergrenze der Messung und ist

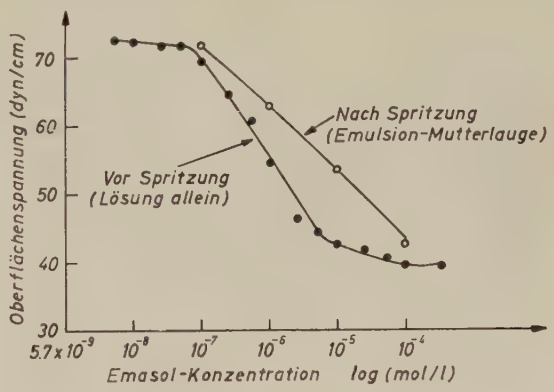


Abb. 2. Vgl. Text

nicht nachweisbar. Die Emasollösung erreicht die Oberflächenspannung bei der Konzentration von 5×10^{-4} mol/l das Gleichgewicht, während in Rapizollösung bei 10^{-3} mol/l die Oberflächenspannung noch abfällt.

Grenzflächenspannung

Die Grenzflächenspannung Benzol/(Emasollösung) wurde ebenfalls, nach der Tropfen-

Tabelle 1

Emasol-Konzentration = $5{,}7 \times 10^{-5}$ mol/l		Düsendurchmesser 0,15 mm	Düsendurchmesser 0,5 mm
Gesamte Oberflächeneinheit von 100 Tröpfchen	$\frac{\pi}{4}\Sigma nd^2$	540 μ^2	1280 μ^2
Gesamtes Volumen von 100 Tröpfchen	$\frac{\pi}{6}\Sigma nd^3$	1170 μ^3	4450 μ^3
Spezifische Oberflächeneinheit	$\frac{3}{2}\left(\frac{\Sigma nd^2}{\Sigma nd^3}\right) \times 10^4$	4700 cm²/cm³	2900 cm²/cm³
Spezifische Zahl	$\frac{1}{(\pi/6)\, D^3 \times 10^{-12}}$	$8{,}49 \times 10^{10}$	$2{,}19 \times 10^{10}$
Mittlerer Durchmesser aus der numerischen Verteilung	$\frac{\Sigma nd}{\Sigma n}$	2,41 μ	3,70 μ
Einheitsschwankung	$\sqrt{\frac{\Sigma nd^2}{\Sigma n} - \left(\frac{\Sigma nd}{\Sigma n}\right)^2}$	1,08	1,63
Mittelwert von Flächenverteilung	$\frac{\Sigma nd^3}{\Sigma nd^2}$	3,22 μ	5,20 μ
Einheitsschwankung	$\sqrt{\frac{\Sigma nd^4}{\Sigma nd^2} - \left(\frac{\Sigma nd^3}{\Sigma nd^2}\right)^2}$	1,05	2,09
Mittelwert von Volumenverteilung	$\frac{\Sigma nd^4}{\Sigma nd^3}$	3,56 μ	6,05 μ
Einheitsschwankung	$\sqrt{\frac{\Sigma nd^5}{\Sigma nd^3} - \left(\frac{\Sigma nd^4}{\Sigma nd^3}\right)^2}$	1,06	2,26
Tröpfchendurchmesser (D) aus mittlerer Fläche	$\sqrt{\frac{\Sigma nd^2}{\Sigma n}}$	2,64 μ	4,04 μ
Tröpfchendurchmesser (D) aus mittlerem Volumen	$\sqrt[3]{\frac{\Sigma nd^3}{\Sigma n}}$	2,83 μ	4,41 μ

(n = Tröpfchenzahl, d = Tröpfchendurchmesser)

gewichtsmethode mit dem Stalagmometer gemessen. Die Werte sind aus Abb. 4 ersichtlich.

Eine scharfe Erniedrigung der Grenzflächenspannung läßt sich bei Emasol zwischen $5{,}7 \times 10^{-6}$ mol/l und $5{,}7 \times 10^{-4}$ mol/l erkennen. Sie erreicht noch nicht die Sättigung bei der Emasolkonzentration von $1{,}7 \times 10^{-2}$ mol/l, die viel höher als seine kritische Mizellenkonzentration ist.

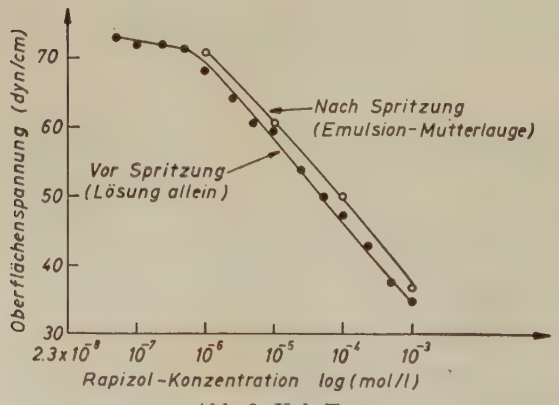


Abb. 3. Vgl. Text

Diskussion

a) Über den Einfluß der Düsendurchmesser auf die Tröpfchengröße und ihre Verteilung:

Aus den Abb. 2–4 sehen wir, daß diese Methode mit einmaligem Emulgieren eine befriedigend gleichmäßige gute Emulgierung im Vergleich mit anderen Methoden erzielt (3). Besonders ist die hohe Dispersität und gute Verteilung zu beachten.

In der Dieselmotortechnik wurde die Flüssigkeitszerstäubung in Luft schon eingehend untersucht (4): Die Tröpfchengrößen sollen der Größenordnung nach bei 100 μ die untere Grenze erreichen. In unserem Experiment liegen die Tröpfchengrößen bei 1–5 μ, also um mehr als eine Ordnung niedriger. Es würde daraus ein anderer Mechanismus folgen, worüber die Untersuchung parallel im Gang ist.

b) Über Schutzwirkung der grenzflächenaktiven Substanzen:

Für Aussagen über den genauen Mechanismus bzw. Feinstruktur des Schutzfilms der Tröpfchen sind die Experimente noch ungenügend (5).

Tabelle 2
(Die Adsorption von Emasol an Benzol-Emulsion)

Vor Emulgierung Emasol-Konzentration (mol/l)	Oberflächenspannung (dyn/cm)	Nach Emulgierung Oberflächenspannung (dyn/cm)	Emasol-Konzentration (mol/l)	Abnahme Emasol-Konzentration (mol/l)	Adsorbierte Emasol in 50 cm³ (mol)
$5{,}7 \times 10^{-4}$	39,5	42,5	$5{,}7 \times 10^{-5}$	5×10^{-4}	$2{,}5 \times 10^{-5}$
$5{,}7 \times 10^{-5}$	42,7	53,5	$5{,}7 \times 10^{-6}$	5×10^{-5}	$2{,}5 \times 10^{-6}$
$5{,}7 \times 10^{-6}$	49,2	63,0	$1{,}7 \times 10^{-6}$	4×10^{-6}	$2{,}0 \times 10^{-7}$

Tabelle 3
(Adsorption von Rapizol an Benzol-Emulsion)

Vor Emulgierung Rapizol-Konzentration (mol/l)	Oberflächenspannung (dyn/cm)	Nach Emulgierung Oberflächenspannung (dyn/cm)	Rapizol-Konzentration (mol/l)	Abnahme von Rapizol-Konzentration (mol/l)	Adsorbierte Rapizol in 50 cm³ (mol)
$2{,}3 \times 10^{-3}$	34,9	36,4	$1{,}8 \times 10^{-3}$	5×10^{-4}	$2{,}5 \times 10^{-5}$
$2{,}3 \times 10^{-4}$	47,3	50,6	$1{,}1 \times 10^{-4}$	1×10^{-4}	5×10^{-6}
$2{,}3 \times 10^{-5}$	59,7	60,4	$1{,}1 \times 10^{-5}$	1×10^{-5}	5×10^{-7}

Doch können wir aus Abb. 2 und 3 wenigstens soweit schließen, daß die Adsorption der grenzflächenaktiven Substanzen an die Oberfläche der Lösung oder an die in der Lösung suspensierten Tröpfchen stattfindet. Und zwar erreicht diese Adsorption innerhalb bestimmter Konzentrationsbereiche die Sättigung (6), welche in der Nähe der kritischen Mizellenkonzentration liegt.

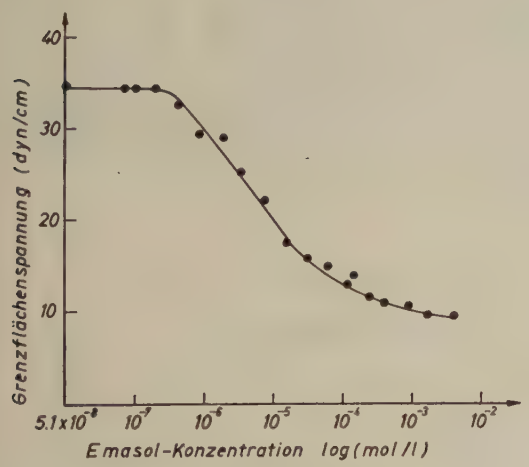


Abb. 4. Vgl. Text

c) Die Adsorption von grenzflächenaktiven Substanzen an Emulsiontröpfchen:

Unter der Annahme, daß der Unterschied der Oberflächenspannung vor und nach der Emulgierung von der Adsorption der gelösten grenzflächenaktiven Substanz an Emulsionströpfchen verursacht würde, haben wir die adsorbierte Menge aus Versuchsdaten in Abb. 2 und 3 berechnet. Die Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Aus Tab. 1 erhält man: Spez. Flächeneinheit: 4000 cm²/cm³ und spez. Tröpfchenzahl 5×10^{10}. Da die eingespritze Menge an Benzol 0,5 cm³ beträgt, können wir die Adsorption an die einzelnen Tröpfchen, wie in Tab. 4 und 5 ersichtlich ist, berechnen.

Tabelle 4
Adsorption von Emasol an Benzoltröpfchen
(Emasol-Konz. $5{,}7 \times 10^{-5}$ mol/l)

Adsorption	Adsorbierte Emasolmenge mol.	Molekülzahl
An 0,5 cm³ emulgiertem Benzol	$2{,}5 \times 10^{-6}$	$1{,}5 \times 10^{18}$
An 1 cm³ emulgiertem Benzol	5×10^{-6}	3×10^{18}
An 1 cm² emulgierter Benzolfläche	1×10^{-9}	6×10^{14}
An 1 Tröpfchen Benzol	1×10^{-16}	6×10^{7}

Tabelle 5
Adsorption von Rapizol an Benzoltröpfchen
(Rapizol-Konz. $2{,}3 \times 10^{-4}$ mol/l)

Adsorption	Adsorbierte Rapizolmenge mol.	Molekülzahl
An 0,5 cm³ emulgiertem Benzol	5×10^{-6}	3×10^{18}
An 1 cm³ emulgiertem Benzol	1×10^{-5}	6×10^{18}
An 1 cm² emulgierter Benzolfläche	2×10	1×10^{18}
An 1 Tröpfchen Benzol	2×10^{-16}	1×10^{8}

Aus diesen Werten können wir die Dicke eines Emasol- bzw. Rapizolmoleküls, welches auf den Benzoltröpfchen bei $5{,}7 \times 10^{-5}$ und $2{,}3 \times 10^{-4}$ mol/l adsorbiert ist, als

20 Å² und 10 Å² ermitteln. Für Emasol kennen wir die Flächengröße noch nicht, aber für Rapizol wissen wir Moleküllänge (14 Å), -volum (= 686 Å³) und -durchmesser (= 49 Å) aus Versuchen an monomolekularen Schichten (7). So erweist sich der Durchmesser vom Rapizolmolekül (10 Å) auf den Benzoltröpfchen bei $2{,}3 \times 10^{-4}$ mol/l als viel zu klein. Wenn wir aber dieselbe Berechnung für $2{,}3 \times 10^{-5}$ mol/l Konzentration durchführen, ergibt sich etwa 100 Å als Moleküldurchmesser. Daraus können wir vermuten, daß die Benzoltröpfchen in der Lösung $2{,}3 \times 10^{-5}$ mol/l mit einer Monoschicht von Rapizol bedeckt sein würden. Man könnte auch sagen, daß zur Emulsionsstabiliserung eine einfache Monoschicht nicht ausreicht, sondern eine fest komprimierte oder Mehrfachschicht nötig wäre. Wir haben mikroskopisch beobachten können, daß in der $2{,}3 \times 10^{-5}$ mol/l-Lösung die Emulsionströpfchen viel unbeständiger sind und leichter koaleszieren als in $2{,}3 \times 10^{-4}$ mol/l-Lösung.

Zusammenfassung

1. Benzol in Wasseremulsion wurde mit der Hochdruckspritzmethode in Gegenwart von nichtionischen sowie anionischen grenzflächenaktiven Substanzen hergestellt und die Tröpfchenverteilung sowie andere spezifische Tröpfchenanalysen durchgeführt.

2. Die Oberflächen- und Grenzflächenspannung von Lösung und Emulsion wurde gemessen und daraus die Adsorption der grenzflächenaktiven Substanzen an Benzoltröpfchen ausgerechnet.

3. Aus den experimentellen Resultaten wurde geschlossen, daß zur Stabilisierung der Emulsion eine einfache Monoschicht nicht genügt, sondern die Entstehung von komprimierten oder Mehrfachschichten wahrscheinlich ist.

Schrifttum

1) *Sata, N., H. Sasaki* und *Y. Harisaki*, Kolloid-Z. **152**, 143 (1957).

2) *Cooper, F. A.*, J. Soc. Chem. Ind. **56**, 477 T (1937).

3) *Manegold, E.*, Emulsionen (Heidelberg 1952), *C. G. Sumner*, Clayton's Emulsions and their Technical Treatment (London 1954).

4) *Tanasawa, Y.*, J. Mech. Soc. Japan **20**, Nr. 92, 27 (1954); *J. J. Hermanns*, Flow Properties of Disperse Systems (Leiden 1953).

5) *Cockbain, E. G.* und *T. S. Mc. Roberts*, J. Colloid. Sci. **8**, 440 (1953); *T. Gillespie* und *E. K. Rideal*, Trans. Farad. Soc. **52**, 173 (1956); *M. van den Tempel*, J. Colloid. Sci. **13**, 125 (1958).

6) *Isemura, Y.*, Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ. **9**, 137 (1952); *J. W. Gibbs*, The Collected Works, I, 230 (New York 1931).

7) *Caryl, C. R.*, Ind. Eng. Chem. **33**, 731 (1941).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Zur Kristallisation von isotaktischem Polypropylen

Von B. v. Falkai und H. A. Stuart

Mit 2 Abbildungen in 9 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 23. Dezember 1958)

Isotaktisches Polypropylen wurde nach *Natta* und Mitarb. (1) hergestellt und die ataktischen Anteile mit n-Heptan vollständig extrahiert. Die Grenzviskosität, gemessen in Tetralin bei 135°C, betrug $[\eta] = 1{,}28$. Das kristallisierte Material hatte einen Schmelzpunkt von 173°C*).

Beim Abkühlen einer Schmelze des Polymerisates, die t_1 Minuten auf der Temperatur T_1 gehalten wurde, entstehen bei der Temperatur T_2 (zwischen 145 und 122°C) nur so wenig Keime, daß Sphärolithe bis zu einem Durchmesser von 2000 μ wachsen können (Abb. 1). Es ist deshalb möglich, an einem einzelnen Sphärolithen die Zunahme des Radius mit der Zeit zu messen und daraus die radiale Wachstumsgeschwindigkeit (v_l) zu berechnen. So zeigt Abb. 2 die verschiedenen Wachstumsstadien eines einzelnen Sphärolithen.

Weiterhin kann die Zahl der gewachsenen Sphärolithe in einem bestimmten Volumen mikroskopisch ausgezählt werden (Keimzahl = N/cm³). Da zu gleichen Zeiten alle Sphärolithe den gleichen Durchmesser besitzen und im Verlauf der Kristallisation sich die Konzentration der Sphärolithe nicht ändert, muß athermische Keimbildung vorliegen. Schließlich konnte aus aufeinander folgenden Mikrotomschnitten die kugelförmige Gestalt der Sphärolithen direkt nachgewiesen werden.

*) Als bisher maximaler Schmelzpunkt für isotaktisches Polypropylen wurde 176°C gefunden (2).

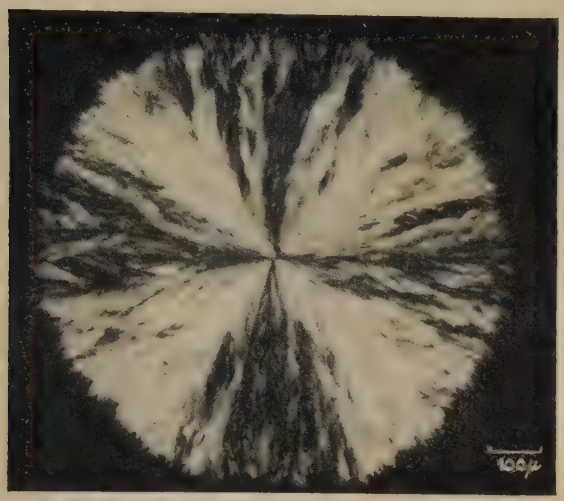


Abb. 1. Einzelner Sphärolith von isotaktischem Polypropylen

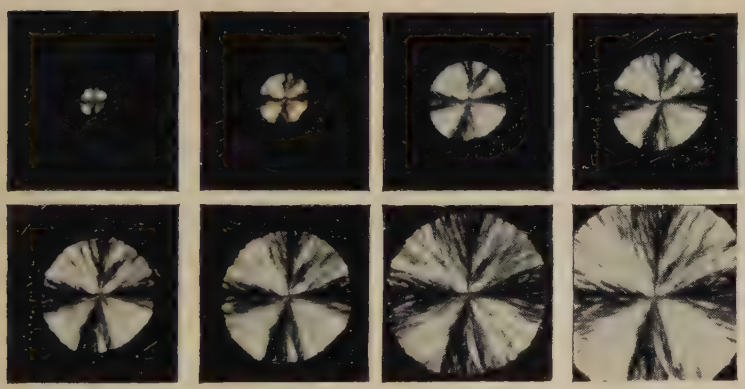


Abb. 2. Wachstumsstadien eines einzelnen Sphärolithen

Bei kugelförmigem Kristallwachstum mit konstanter radial-linearer Wachstumsgeschwindigkeit und athermischer Keimbildung nimmt nach *Avrami* (3) der kristalline Volumenanteil α mit der Zeit zu, und zwar nach der Gleichung

$$\alpha = 1 - e^{-k_0 t^3}, \qquad [1]$$

wobei

$$k_0 = 4/3\,\pi\, N\, v_l^3 \qquad [2]$$

ist.

Setzt man die mikroskopisch gefundenen Werte von N und v_l in Gleichung [2] ein, so erhält man für jede Kristallisationstemperatur T_2 die Konstante k_0. Diese optisch ermittelten Werte sind in Tab. 1, Spalte 4, zusammengestellt.

Bei den gleichen Temperaturen T_2 wurde die Abnahme des spezifischen Volumens mit der Zeit (Brutto-Kristallisation) dilatometrisch gemessen. Nach der aus der allgemeinen Gleichung (1) folgenden Beziehung

$$\log\log 1/(1-\alpha) = \log \frac{k_0}{2{,}3} + n \log t \qquad [3]$$

wurde $\log\log 1/(1-\alpha)$ gegen $\log t$ aufgetragen und aus den erhaltenen Geraden k_0 und n berechnet. Wie Tab. 1 zeigt, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den nach beiden Methoden ermittelten k_0-Werten. Der Wert $n = 3$ stimmt mit der mikroskopisch beobachteten athermischen Keimbildung überein. Diese Ergebnisse bestätigen die Anwendbarkeit der *Avrami*schen Beziehung auf die Kristallisationskinetik bei Hochpolymeren.

Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit entspricht der von *Volmer* (4) und Mitarb. für niedermolekulare Stoffe ermittelten Beziehung

$$\log v_l = \log K - Q/kT - B/T(\Delta T). \qquad [4]$$

Die Anwendbarkeit dieser Beziehung auf Hochmolekulare wurde bereits von *Kahle* und *Stuart* nach-

Tabelle 1

Kristallisationskonstanten von isotaktischem Polypropylen für $T_1 = 180\,^\circ$C und $t_1 = 15$ min

T_2 °C	mikroskopisch ermittelt			dilatometrisch ermittelt	
	v_l cm/min	N/cm³	k_0	k_0	n
122	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$2{,}36 \cdot 10^{6}$	$5{,}76 \cdot 10^{-2}$	—	—
125	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}56 \cdot 10^{6}$	$1{,}13 \cdot 10^{-2}$	—	—
127,5	$7{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}02 \cdot 10^{6}$	$1{,}46 \cdot 10^{-3}$	$1{,}40 \cdot 10^{-3}$	3
130	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$	$0{,}85 \cdot 10^{6}$	$2{,}83 \cdot 10^{-4}$	$2{,}88 \cdot 10^{-4}$	3
132,5	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$0{,}73 \cdot 10^{6}$	$5{,}38 \cdot 10^{-5}$	$5{,}37 \cdot 10^{-5}$	3
135	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	$0{,}65 \cdot 10^{6}$	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$	$1{,}07 \cdot 10^{-5}$	3
138	$8{,}6 \cdot 10^{-5}$	$0{,}58 \cdot 10^{6}$	$1{,}55 \cdot 10^{-6}$	$1{,}60 \cdot 10^{-6}$	3
140	$5{,}9 \cdot 10^{-5}$	$0{,}53 \cdot 10^{6}$	$4{,}56 \cdot 10^{-7}$	$4{,}69 \cdot 10^{-7}$	3
145	$2{,}7 \cdot 10^{-5}$	$0{,}47 \cdot 10^{6}$	$3{,}87 \cdot 10^{-8}$	$3{,}85 \cdot 10^{-8}$	3

Tabelle 2

Abhängigkeit des Schmelzpunktes der Sphärolithe von der Kristallisationstemperatur bei $T_1 = 180\,^\circ$C und $t_1 = 15$ min

T_2 °C	122	125	127,5	130	132,5	135	138	140	145	150
T_s °C	165	165	—	165	—	167	—	167,5	171	173

gewiesen (5). Man erhält im Falle des Polypropylens bei der Auftragung von Logarithmus v_l gegen $1/T(\Delta T)$ überraschenderweise jedoch nur dann eine Gerade, wenn bei der Berechnung von ΔT die bei Polypropylen erstaunlich große Zunahme des Schmelzpunktes mit der Kristallisationstemperatur berücksichtigt wird (Tab. 2).

Aus Gleichung [2] folgt

$$\log k_0 = \log 4/3\,\pi + \log N + 3 \log v_l\,. \qquad [5]$$

$\log N$ zeigt in unserem Fall der athermischen Keimbildung eine gegenüber $\log v_l$ vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit. Man erhält daher bei der Auftragung von $\log k_0$ gegen $1/T(\Delta T)$ in guter Annäherung eine Gerade, deren Neigung, wie aus [5] folgt, dreimal so groß ist wie die der $\log v_l$ gegen $1/T(\Delta T)$-Geraden.

In einem schlechten Lösungsmittel (z. B. Dekanol) ändert sich der Kristallisationsmechanismus. Die Geschwindigkeit der Gesamtkristallisation nimmt stark ab und der Zeitfaktor n der *Avrami*schen Gleichung ist nicht mehr 3, sondern 2. Die mikroskopischen Untersuchungen zeigten nun, daß bei der Kristallisation aus heißem Dekanol ($T_1 = 180\,°C$) aus der Lösung nicht kugelförmige Sphärolithe, sondern scheibenartige Gebilde mit einer bevorzugten Wachstumsrichtung entstehen, was nach *Morgan* (6) zum Exponenten 2 führt. Damit ist auch in diesem Fall die Anwendbarkeit der *Avrami*schen Theorie bewiesen.

Schrifttum

1) *Natta, G., J. Pasquon* u. *E. Giachetti*, Makromol. Chem. **24**, 258 (1957).
2) *Danusso, F., G. Moraglio, G. Natta*, Ind. Plast. Mod. **10**, 1 (1958).
3) *Avrami, M.*, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941).
4) *Volmer, M.*, Kinetik der Phasenbildung (Dresden und Leipzig 1939).
5) *Kahle, B.* u. *H. A. Stuart*, J. Polymer Sci. **24**, 485 (1957); *Kahle, B.*, 25. El. Chemie.
6) *Hartley, F. D., F. W. Lord* und *L. B. Morgan*, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **247**, 23 (1954).

Aus dem Deutschen Kunststoff-Institut Darmstadt

13,8 μ-Dublett von orientierten Schichten aus CH_2-Kettenmolekeln

Von G. R. Lampe

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 24. Dezember 1958)

In einer früheren Arbeit hatten *Hellwege, Kaiser* und *Lampe* (1) über Ultrarotspektren von aufgedampften Schichten aus Abbauprodukten von Polyäthylen berichtet. Das Polyäthylen wurde im Hochvakuum thermisch abgebaut und die Verdampfungsprodukte (Paraffine, Olefine und Diolefine verschiedener Kettenlänge) wurden auf NaCl-Plättchen kondensiert. Die Temperatur der NaCl-Plättchen konnte beim Kondensieren der Schichten zwischen — 180 und + 150 °C gewählt werden. Das UR-Spektrum der Schichten wurde bei Zimmertemperatur gemessen. Das 13,8 μ-Dublett zeigte eine starke Abhängigkeit von der Temperatur, bei der die Schichten kondensiert wurden. Schichten, die bei Temperaturen um — 30 °C und bei Temperaturen größer als + 90 °C kondensiert wurden, zeigten bei 13,7 μ eine größere Absorptionsstärke als bei 13,9 μ. Nach Messungen von *Stein* und *Sutherland* (2) sind bei Paraffinen mit mehr als 16 C-Atomen unterhalb des Umwandlungspunktes jedoch die Absorptionsstärken der 13,7 μ- und der 13,9 μ-Komponenten gleich groß. Es ergab sich daher die Frage, wodurch bei den Schichten in unserer Arbeit das Verhältnis der 13,7 μ- zur 13,9 μ-Absorption größer als eins wird. Im folgenden soll über weitere Untersuchungsergebnisse kurz berichtet werden.

Auch bei aufgedampften Schichten aus Paraffinen fanden wir bei bestimmten Auffängertemperaturen bei 13,7 μ eine größere Absorptionsstärke als bei 13,9 μ, und zwar infolge von Orientierungseffekten. *J.* und *I. Willems* (3, 4) haben festgestellt, daß Paraffine und Polyäthylen auf Steinsalzspaltflächen bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Substanzen orientiert aufwachsen können (Epitaxie). Elektronenbeugungsuntersuchungen von *Fischer* (5) an Schichten, die auf Steinsalzspaltflächen aus Lösungen von Polyäthylen mit einer Temperatur von + 110 °C durch Abkühlen hergestellt wurden, ergaben folgende Orientierung: die (110)-Ebene der Polyäthylenkristalle liegt parallel zur (100)-Ebene des Steinsalzes und die [001]-Richtung der Polyäthylenkristalle liegt parallel zur [110]-Richtung des Steinsalzes. Da nach Messungen von *Krimm* (6) an Einkristallen von $C_{36}H_{74}$ die 13,7 μ-Absorption in Richtung der a-Achse und die 13,9 μ-Absorption in Richtung der b-Achse polarisiert ist, haben wir auf Grund der von *Fischer* angegebenen Orientierung das quantitative Verhalten des 13,8 μ-Dubletts als Funktion des Winkels zwischen der Richtung des Meßstrahles im Innern der Schicht und der Schichtnormalen für verschiedene Strukturen der Schicht berechnet. Für linear polarisiertes Licht, dessen $\mathfrak{E}$-Vektor parallel zur Einfallsebene schwingt, gilt im Anschluß an *Hellwege* (7) und unter den dort gemachten Voraussetzungen:

$$\frac{\int (k_\nu\, d\nu)_{13,7}}{\int (k_\nu\, d\nu)_{13,9}} = \frac{A\,\frac{1}{2}\{(\cos\beta\cos\gamma)^2 + 2\,(\sin\beta\sin\gamma)^2\} + B\,\frac{1}{3}}{A\,\frac{1}{2}\{(\cos\beta\cos\delta)^2 + 2\,(\sin\beta\sin\delta)^2\} + B\,\frac{1}{3} + C\,\frac{2}{3}}\,.$$

Dabei ist:

A = Prozentsatz der CH_2-Gruppen in kristallinen Bereichen, die orientiert sind;
B = Prozentsatz der CH_2-Gruppen in kristallinen Bereichen, deren Achsen über alle Raumrichtungen statistisch verteilt sind;
C = Prozentsatz der CH_2-Gruppen in amorphen Bereichen;
β = Winkel zwischen der Richtung des Meßstrahles im Inneren der Schicht und der Schichtnormalen;
γ = Winkel zwischen der [110]- und der [100]-Richtung der Elementarzelle des Paraffins;
δ = Winkel zwischen der [110]- und der [010]-Richtung der Elementarzelle des Paraffins.

Dieser Gleichung liegen einige Vereinfachungen zu Grunde; sie gestattet jedoch die Abschätzung der Anteile A, B und C einer Schicht aus der gemessenen Winkelabhängigkeit des Absorptionsverhältnisses. Schichten aus Abbauprodukten von Polyäthylen, die auf NaCl-Spaltflächen mit einer Temperatur größer als + 90 °C kondensiert wurden, sind als Folge der Epitaxie bis zu 80% orientiert. Diese Orientierung erhielten wir nicht nur beim Kondensieren aus der Gasphase, sondern auch an Schichten aus Paraffin, die zwischen NaCl-Spaltflächen im Vakuum durch langsames Abkühlen aus der Schmelze hergestellt wurden und bis zu 88% orientiert sind (Abb.). Dies wurde bei Schichten von 10 bis 40 μ Dicke gefunden.

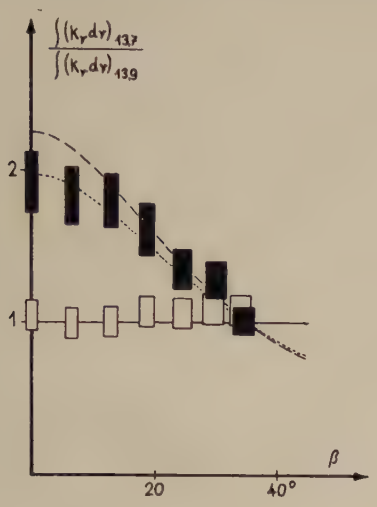


Abb. 1. 13,8 μ-Dublett von Paraffinschichten, die aus der Schmelze zwischen NaCl-Platten hergestellt wurden. β Winkel zwischen der Richtung des Meßstrahles im Innern der Schicht und der Schichtnormalen. Linear polarisiertes Licht, $\mathfrak{E} \parallel$ zur Einfallsebene. Mittlere C-Atomzahl des Paraffins = 50. Meßtemperatur + 30 °C. Schwarze Meßwerte: Schicht zwischen frischen NaCl-Spaltflächen. Weiße Meßwerte: Schicht zwischen NaCl-Platten mit einer dünnen Lackschicht. Gestrichelte Kurve berechnet für vollständig orientierte Schicht: $A = 100\%$; $B = 0\%$; $C = 0\%$. Punktierte Kurve berechnet für 88% orientierte Schicht: $A = 88\%$; $B = 12\%$; $C = 0\%$. Ausgezogene Kurve berechnet für völlig unorientierte, vollständig kristalline Schicht: $A = 0\%$; $B = 100\%$; $C = 0\%$

Die beschriebenen Ergebnisse erhält man nur bei Schichten, die mit frischen Spaltflächen bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Substanzen hergestellt werden. Überzieht man die NaCl-Plättchen mit einer dünnen Lackschicht, so erhält man ein Absorptionsverhältnis, dessen Wert unabhängig vom Winkel β gleich eins ist (Abb.). Bei diesen Temperaturen liegt demnach bei den von uns untersuchten Schichten auf *frischen* NaCl-Spaltflächen eine Epitaxie mit der von Fischer angegebenen Orientierung vor.

Anders liegen die Verhältnisse bei Schichten, die bei tiefen Temperaturen kondensiert werden; Abbauprodukte von Polyäthylen, die bei einer Auffängertemperatur um — 30 °C, und Paraffine, die bei Auffängertemperaturen kleiner als — 100 °C kondensiert werden, zeigen ebenfalls bei 13,7 μ eine stärkere Absorption als bei 13,9 μ. Auch hier liegt wieder eine Orientierung der kristallinen Bereiche vor, wie UR-Messungen in Abhängigkeit vom Winkel β zeigen. Diese Orientierung ist jedoch von der Unterlage unabhängig: auf NaCl-Plättchen mit dünner Lackschicht erhält man die gleichen Ergebnisse wie auf NaCl-Spaltflächen.

Über Einzelheiten der hier mitgeteilten Ergebnisse wird an anderer Stelle berichtet werden. Herrn Prof. *Hellwege* danke ich für Anregung und Diskussionen, der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e. V. für die Unterstützung der Arbeit.

Schrifttum

1) *Hellwege, K. H.* und *R. Kaiser* und *G. R. Lampe*, Kolloid-Z. **156**, 29 (1958).
2) *Stein, R. S.* und *G. B. B. M. Sutherland*, J. Chem. Phys. **22**, 1993 (1954).
3) *Willems, J.*, Naturwiss. **42**, 176 (1955).
4) *Willems, J.* und *I. Willems*, Experientia **13**, 465 (1957).
5) *Fischer, E. W.*, Kolloid-Z. **159**, 108 (1958).
6) *Krimm, S.*, J. Chem. Phys. **22**, 567 (1954).
7) *Hellwege, K.-H.*, Z. Physik **121**, 588 (1943).

Patentbericht

Additive auf dem Mineralölgebiet

Von Bruno Waeser (Elmshorn b. Hamburg)

(Eingegangen am 14. Dezember 1958)

In der Einleitung seines Patentberichts[1]) über Inhibitoren, den fortzusetzen der Verfasser von vielen Seiten ermuntert wird, heißt es: „Mit Ausnahme einiger Übergänge werden also diejenigen Additive oder Hemmstoffe nicht berücksichtigt, die dazu dienen, Treibstoffe und Schmiermittel zu emulgieren, zu entemulgieren, zu verdicken oder viskoser zu machen, ihr Haftvermögen, ihre Stock- bzw. Fließpunkte, ihre Zünd- und Brennwilligkeit oder Octanzahlen zu beeinflussen sowie schließlich das Antiklopfverhalten, die Schaumverhütung und die sonstigen Eigenschaften zu begünstigen, die z. B. im Kolben der Verbrennungsmotoren oder auf den Schmierflächen von Lagern oder Turbinen maßgeblich sind". Das in Frage kommende Gebiet ist technisch und wirtschaftlich von ungeheurer Bedeutung und die Rolle der Kolloidchemie oft entscheidend. Aber die Zahl der Patente geht in die Tausende, so daß an dieser Stelle nicht mehr als eine repräsentative Auswahl gegeben werden kann. Sie ist unter besonderer Berücksichtigung der letzten Jahre so sorgfältig wie möglich getroffen, um den Forscher und den Praktiker an die neuesten technischen Entwicklungsgänge heranzuführen.

Der Bericht stützt sich dabei auf deutsche, amerikanische, englische, französische und einige sonst bemerkenswerte Patente, wobei nach Möglichkeit vermieden wird, Prioritätspatente mehrfach zu erwähnen. In allen Fällen handelt es sich nur um Stichworte, da

[1]) *Waeser, B.*, Kolloid-Z. **155**, 135–143 (1957).

die Patentschriften häufig sehr umfangreich sind und eine solche Fülle von Möglichkeiten anführen, daß witzige Kritiker die nicht ganz unrichtige Bemerkung gemacht haben, es handele sich um „einen Auszug aus dem Beilstein". Darin liegt auch wohl einer der triftigsten Gründe, weshalb die ein Übermaß an Arbeit erfordernden Fortschrittsberichte nach Art des folgenden mit Ausnahme einiger laufender Spezialbeiträge aus der USA-Literatur kaum veröffentlicht worden sind. Es ist das gerade vom Standpunkt der Kolloidchemie aus gesehen sehr zu bedauern, denn es zeigt sich deutlich, daß nur diejenigen Additive der verschiedensten Art ihre Aufgabe voll oder wenigstens weitgehend erfüllen, die sich im Erdölderivat-Medium zumindest in praktisch haltbarer Feinstverteilung befinden.

Die Fassung des Themas besagt, daß Herstellungsverfahren, Krackungen, Teilhydrierungen, Fraktionierungen, katalytische Behandlungsmethoden, Mischungen einzelner Destillatgruppen o. dgl. nicht oder kaum berücksichtigt werden können. Der vorliegende Bericht ersetzt eigentliche Patentrecherchen nicht, die ja immer dann nötig sind, wenn es sich um spezielle Additive handelt, aber er bemüht sich, einige derjenigen Ansatzpunkte herauszuarbeiten, die zu näheren Nachforschungen einladen. Die Unterschiede zwischen verschiedenen Patenten mit hier gleichen oder ähnlichen Stichworten treten der gebotenen Kürze wegen durchaus nicht so in Erscheinung, wie es an sich erwünscht gewesen wäre, wobei anzumerken ist, daß häufig nur die Prozentgehalte oder die Additivmischungen bzw. ihre Vorbereitungen neuigkeitsbegründende Faktoren sind. Neben anderen, mehr allgemeinen Klassen/Gruppen sind hinsichtlich der deutschen Schutzrechte besonders 23c–1/01, 46a–6 sowie 46a–7 angezogen.

Um wenigstens den Versuch zu einer erleichternden Systematik zu machen, wird das Gebiet an Hand von ausgewählten Typen in folgende Großabschnitte geteilt: 1. Schmierölzusätze (im wesentlichen ohne feste Mittel bzw. Seifenzusätze), 2. Additive zur Beseitigung des Klopfens im Motor, zur Erhöhung der Brenn(Zünd)-willigkeit, der Octanzahlen usw. sowie 3. Additive zur Beseitigung von Schlammabscheidungen oder Verkrustungen verschiedenster Art bzw. zur Emulgierung (Entemulgierung) und Gelierung. Die Trennung ist leider unscharf und es gibt zwischen den aufgezählten Gebieten naturgemäß sehr zahlreiche Übergänge, da die gewählte Grenzziehung nur lose-literarischen und nicht straff-technisch-wissenschaftlichen Gesichtspunkten entspricht. Der frühere Bericht über Inhibitoren (1) hat eine Auswahl solcher Patente umfaßt, die Rost- bzw. Korrosionsschutzzusätze und Substanzen zum Gegenstand hatten, die Schmiermittel stabilisieren bzw. vor Oxydation bewahren. Additive dieser Arten bleiben daher hier im wesentlichen außer Betracht.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Parallelen zwischen den nachstehend berührten Gebieten und denen der Insektizide, Fungizide, Herbizide o. dgl., der Vulkanisation, der Flotation sowie der Rostbekämpfung ungewöhnlich zahlreich sind und daß sich eine Reihe bemerkenswerter Berührungspunkte mit der Kunststoffchemie, der Auspuffgasentgiftung oder der Kernenergietechnik ergibt, die zu weiteren Forschungen anregt. Diese sind um so dringender, als nicht selten optimale Wirkungen durchaus noch nicht erreicht worden sind. Das gilt auch dann, wenn diejenigen zahlreichen Patente ausgemerzt werden, die augenscheinlich nur Wettbewerbsgründen ihr Dasein verdanken.

I. Schmierölzusätze

Eingedenk des Vorworts zu diesem Bericht bleiben immerhin noch 122 deutsche, 86 amerikanische, 41 englische, 17 französische und 15 andere (zusammen 281) Patentschriften annähernd chronologisch kurz auszuwerten, wenn die zu berücksichtigende Zeitspanne mit im Mittel etwa 10 Jahren nicht allzu eng bemessen sein soll. Im Vordergrund der Entwicklung stehen dabei abgesehen von den bereits erwähnten allgemeinen Blickpunkten die „Detergent" (Reinigungs)-Wirkungen sowie jene Vorschläge, die auf eine Verbesserung der Schmieröle hinsichtlich Viskosität, Reibung, Ergiebigkeit bzw. günstigen Verhaltens bei starker Druckbelastung oder hoher/tiefer Temperatur hinauslaufen.

a) Deutsche Patente

Höhermolekulare, veresterte Alkylphenole erniedrigen gemäß DRP 754281/1937 den Stockpunkt. Nach DBP 818802/1949 sind polymere Fumarsäurediester, nach DBP 831577/1949 Reaktionsprodukte aus Phosphorsulfiden und Phosphorsäureestern, nach DBP 832032/1949 Acetylenruße, nach DBP 843852/1950 Erhitzungsprodukte aus Stilben mit Phosphorsulfiden (160–200°C) und nach DBP 844008/1950 Zinn-Alkylphenolsulfid-Verbindungen günstige Zusatzmittel. Der Fließpunkt wird durch polymerisierte Dialkylfumarsäureester verbessert (DBP 845227/1949). Verdickend wirken, wie die DBP 845228/1949 bzw. 858000/1943 angeben, Metallsalze niedrigmolekularer, heterocyclischer Carbonsäuren bzw. Bariumsalze von Paraffinsulfoacetylamid. Empfohlen werden von DBP 862206/1949 öllösliche Metallsalze organisch substituierter Dithiophosphorsäuren, vom DBP 863199/1944 Äthoxythiocarbonyltetrasulfide, vom DBP 865339/1951 öllösliche Zinksalze von Stearin- oder Ölsäure bzw. vom DBP 865340/1942 organische Phosphorsäureester. Das DBP 865344/1950 setzt sich für Silicongele ein. Im DBP 872623/1951 werden als Hochdruckzusätze solche aus Chloranil/Trialkylamin (im DBP 927888/1953 auch aus Chloranil/P_2S_5) beansprucht, während sich das DBP 875384/1950 auf Verbindungen aus chlorierten Aliphaten, Alkylxanthogenaten, Hydroabietylalkohol o. dgl. und das DBP 879003/1944 auf alkylierte Dithiokohlensäuremethylester bezieht. Das DBP 879138/1950 (zu 851237) stellt 0,2–2% Toluylphosphinsäuredipropylester und das DBP 879443/1951 Reaktionsprodukte (4–8%) aus Alkylphenolen, P_2S_5, Zinkhydroxyd und alkylierten Phenolsulfiden unter Schutz. Der Anmelder des DBP 879838/1951 (ihm entspricht das EP 709293/1951) erzielt Additive z. B. aus Dipenten, das mit Schwefel in Gegenwart von Mercaptobenzothiazol 1,5–6 Stunden auf 100–175°C erhitzt wird. Das DBP 880302/1951 hält mit P_2S_5 umgesetzte, teilhydrierte Naphthaline, das DBP 880776/1943 Oleylnatriumsulfat oder Alkylpyridiniumsulfat und das DBP 885295/1944 Nitrit mit Natriumaluminat (885453 1953 = bis zu 1% Calciumnitrit) für besonders vorteilhaft. Nach DBP 894297/1950 werden Polyglykol/Phosphorsäureester, nach DBP 896349/1951 solche aus Alkylphenolsulfiden mit P_2S_5, Zn o. dgl., nach DBP 896560/1950 solche aus Alkylenglykol/Trimethylenglykol-Polykondensaten und nach DBP 898063/1950 solche aus kolloiden Eiweißstoffen im Ultraschallfeld zugesetzt.

Das DBP 901833/1945 baut geeignete Zusätze aus phosphoriger Säure/Stearylaminphosphit, das DBP 904232/1944 (zu 898343) bzw. DBP 909618/1944 aus Chlorparaffin/$CaCO_3$, das DBP 905612/1936 aus höhermolekularen Alkylphenolen und das DBP 907207/1950 aus Siliconen (Antischäumer) mit Metallphenolaten (Detergents) auf. Mit Phosphorsäuremonoestern arbeitet das DBP 912251/1951, mit Gemischen aus KNO_2, Na_3PO_4 und Methylcellulose das DBP 912384/1944, mit Mischpolymerisaten aus Polystyrol und Paraffinspaltprodukten gelöst in Nitrobenzol das DBP 912753/1937 (zu 727116; s. u.), mit Alkylphenol-P_2S_5-Um-

setzungsprodukten das DBP 914007/1951 sowie mit in Halogenkohlenwasserstoffen gelösten harzartigen Kondensaten das DBP 915505/1937 (zu 727116, s. o.). Die Verwendung von Alkylphenolsulfidderivaten steht im Mittelpunkt der DBP 917635/1951 und 917728/1952 (zu 874912), die von substituierten Tetrahydronaphthylaminen in dem des DBP 917636/1952. Der Anspruch des DBP 919128/1951 (zu 851237) erstreckt sich auf Zufügung von Maleinsäure, Benzonitril oder Vinylacetat zu Schmierölen, die bereits Toluylphosphinsäuredipropylester enthalten. Das DBP 919495/1941 bedient sich eines Kondensats aus Formaldehyd und Nitroalkoholen, das DBP 923318/1952 eines solchen aus Polyalkylenglykolxanthogensäurederivaten, das DBP 923984/1952 (zu 843281) metallhaltiger Alkylphenolsulfidester, das DBP 925192/1952 eines Ansatzes aus Dinitrophenol und Dibutylxanthogendisulfid (ergänzt durch DBP 926680–1, beide 1952, 927819/1952, 927820/1953) und das DBP 936530/1953 eines chlorierten Dioxans, während DBP 941678/1954 (zu 865339, vgl. 934184–5) öllösliche Umsetzungsstoffe aus Kohlenwasserstoffen mit Phosphorsulfiden und DBP 952925/1953 chlorierte Laurinsäuren benennt.

Die DAS 1001792/1954 schlägt vor, mit flüssigen Polyoxyalkylenen zu arbeiten, während nach DAS 1002360/1954 Gemische aus Siliconen mit Si-P-Verbindungen, nach DAS 1006563/1956 Pseudonitrosite von Kohlenwasserstoffen, nach DAS 1006564/1952 naphthensaure Salze bzw. nach DAS 1007458/1019425, beide von 1956, Thiocyanodi- oder -monoalkylaniline benutzt werden sollen. Die DAS 1018572/1943 betrifft Zusätze aus Rizinusölestern, DAS 1019787/1955 solche aus stickstoffhaltigen Teilestern von Polyvinylalkoholen, DAS 1021526/1956 solche aus Amido-H_3PO_4-Derivaten, DAS 1022734/1954 solche aus Tetraalkylorthosilikaten. Der Schutzumfang der DAS 1023544/1956 erstreckt sich in erster Linie auf Hochdruckschmiermittel, denen organische Nitrokörper zugefügt werden. Suspensionen von MoS_2 bzw. WS_2 in Schmierölen sollen mittels Triäthanolaminfettsäureestern stabilisiert werden (DAS 1025085/1954). Die DAS 1024658/1954 ist insofern mehr allgemeiner Natur, als sie den nachträglichen Einbau von chemisch bzw. thermisch beeinflußbaren Substanzen in Schmierstoffen betrifft. Die Belastbarkeit von Schmierölen kann gemäß DAS 1026025/1956 durch Zusatz von Nitrosaminen, Sulfonitrosoamiden o. dgl. gesteigert werden. In der Reihe der vorgeschlagenen Additive finden sich Alkali- oder Erdalkalisulfonate (DAS 1027354/1954), Metallsalze von Alkylphenolen (DAS 1028268/1955), Umsetzungsprodukte von Bernsteinsäure mit Alkylenoxyden (DAS 1029112/1956), Mercaptane von Trichloracrolein (DAS 1029511/1957), Mischpolymerisate von Isobutylen/Styrol (DAS 1029512–3/1956) sowie Umsetzungsprodukte aus Erdalkalihydroxyden und oxydierten Erdölen. Von der DAS 1031917/1956 werden Alkoholester zweibasischer Säuren, in 1031918/1956 Mischpolymere aus Vinylestern und Fumarsäuredialkylestern bzw. in DAS 1032460/1955 öllösliche Tripolymere von Estern ungesättigter Monocarbonsäuren als Zusätze zu Schmierölen empfohlen. Die DAS 1032871/1955 führt aus, daß für mit Rückstandsbrennstoffen betriebene Verbrennungskraftmaschinen solche Emulsions-Zylinderschmiermittel Verwendung finden sollen, die metallorganische (Mg)-Verbindungen enthalten. Bei Zugabe öllöslicher Molybdänblauarten nach DAS 1033354/1955 wird zweifellos die zumindest intermediäre Bildung von Molybdänsulfiden eine bestimmende Rolle spielen. Die DAS 1033355/1957 macht Gebrauch von tetrachlorierten Buttersäuren und DAS 1034799/1956 von Substanzen, die aus Polystyrol mit Phosphorsulfiden resultieren. Wenn in Verbrennungskraftmaschinen das Verdichtungsverhältnis hoch ist, wird der Verharzungsindex auf, wie die DAS 1035299/1954 angibt, unter 10 mg/5 g eingestellt. Für Hochleistungszwecke haben sich gemäß DAS 1035832/1957 Mono-Alkohol-Carbonsäurederivate, gemäß DAS 1035833/1957 fluorierte, organische Dithiophosphate, gemäß DAS 1036437/1954 Gemische aus Polyalkylmethacrylaten, Epoxyden sowie organischen Sulfiden und gemäß DAS 1037630/1956 Alkoxymischester bewährt. Die DAS 1037631/1956 gibt Zusatzmittel aus Vinylacetaten/Dialkylfumarat-Polymeren bzw. DAS 1037632/1957 solche aus flüssigen Trifluorchloräthylen-Polymeren an. Nach DAS 1038686/1956 bzw. 1042806/1957 dienen Diphenyldichlormethan u. U. in Kombination mit Thiosäuren oder Derivaten und nach DAS 1038689/1957 Phosphorverbindungen als Zusätze. In DAS 1039681/1956 werden aromatische Vinylverbindungen beschrieben, die vor der Vermischung mit Schmierölen erst mit Schwefel bei 140–250°C zur Reaktion gebracht werden. DAS 1039683/1957 betrifft Verbindungen von Cu, Co usw. mit Alkyl- oder Alkenylaminomethylenketonen, DAS 1041622/1956 Salze von Thiocarbaminsäure mit Zn Cd, oder Pb, DAS 1041624/1955 Fettsäureester mit 4 Chloratomen und DAS 1042164/1956 Polypropylene. Die DAS 1042807/1956 behandelt Additive aus Dithiophosphorsäurederivaten mit organischen Polysulfiden und DAS 1042808/1957 solche aus öllöslichen Salzen von teilsubstituierten Aminen mit aromatischen Säuren.

Der Stockpunkt von Braunkohlenteer- oder Schieferölen läßt sich nach DP 1691/1942 durch Zusatz von 0,1–2% derjenigen Rückstände senken, die bei der schonenden Wasserdampf-Vakuum-Destillation von Rohmontanwachs oder Ablaufölen entstehen. Schmieröle aus Teer-Kalk-Destillaten werden gemäß DP 2468/1951 unter Zusatz von Kaolin, anoxydierten Paraffinen und Soda vorbereitet. DAS DP 2996/1949 geht von Paraffin-Kohlenwasserstoff-Gemischen mit selektiver Lösung/Extraktion z. B. durch Propylalkohol und Benzol aus.

b) Amerikanische Patente (AP)

AP 2496508/1948 will mit schwefelhaltigen Zusatzmitteln arbeiten, die mittels 0,01–3% Epoxyden stabilisiert werden. In den AP 2503290/1947, 2504085/1948 wird angegeben, daß 0,1–20% Hexachlorthiolene o. dgl. sehr wirksam sind. Gute Additive erzielt das AP 2515222/1947 durch Erhitzen von Pinen mit Phosphorsulfiden bzw. AP 2515281/1946 zusätzlich mit p-Cyclohexylphenol. AP 2549525/1948 bezieht sich auf Zuschläge aus Rapsölfettsäureglykolester, der mit S und Dicyclohexylamin auf 130–180° erhitzt ist, AP 2556108/1949 auf solche aus Kondensaten von Erdölkohlenwasserstoff-Sulfonsäuren (300°) mit Abietin-, Naphthensäuren o. dgl. und AP 2569122/1947 auf solche aus Erhitzungsdestillaten von Trichloressigsäure mit Benzoylperoxyd (Nachbehandlung mit H_2S oder Ammoniumsulfid). Polyaminosilane (s. u.) unterdrücken das Schäumen der Schmieröle (AP 2570719/1949), alkylierte, öllösliche Polystyrole verbessern die Viskosität (AP 2572557–8/1948) und Kondensate aus Laurylsalicylaten mit CH_2O (100–200° über $SnCl_2$) setzen den Fließpunkt herab (AP 2580038/1949). Im AP 2586199/1948 werden Salze sulfonierter Äther hydrierter Cordanole, im AP 2586690/1948 Laurylthiomethylalkylphenol und im AP 2587577/1948 Tetramethyl-p-tolyindan o. dgl. empfohlen. Die Schäumung wird nach AP 2589317/1945 durch 0,0005–2,5% gelartiges Dimethylsiloxan verhütet (s. o. und auch AP 2592175/1948 betreffend Thiooxysilane). AP 2595890/1946 setzt sich für lineare Polysiloxane, AP 2599337/1948 für Chlorwachs-Naphthalin-Konden-

sate, AP 2599737/1949 für Ester der Carbamin(Thiocarbamin)-Säure bzw. AP 2599761/1949 für Tributylphosphit und substit. Phosphonatreaktionsprodukte ein.

Verwendungskennzeichen im AP 2601063/1948 sind Mercaptocarbonsäureglykolester, im AP 2602050/1949 Pentaerythrittetrathioäther, im AP 2606203/1944 Phthalamidatphosphorsäureester, im AP 2607733/1950 Bleinaphthenat und im AP 2610982/1950 Hg-Alkylphenolate. Nach AP 2611743–6/1949 sind Umsetzungsprodukte aus Fettsäureestern, Alkoholen bzw. Aminen mit BF_3, nach AP 2613183/1949 solche aus Dipenten und Schwefelchloriden, nach AP 2613205/1949 solche aus Kohlenwasserstoffen mit P_2S_5 (Detergents), nach AP 2615033/1949 solche aus heterocyclischen Organosiloxanen bzw. nach AP 2615799/1948 solche aus öllöslichen Polymerisaten (0,05–2%) von Methacrylsäureestern mit Laurylalkohol o. dgl. vorteilhaft. Auf Petrolsulfonate und veresterte Mischpolymerisate aus Vinyl-Maleinsäureanhydridverbindungen wirken primäre Amine stabilisierend. Die AP 2616905–6/1952, 2616904, 2616911, 2616924–5, alle von 1951, schlagen öllösliche Metallkomplexe (Ba-Erdölsulfonate) vor (ähnlich auch AP 2617049/1951). Dialkylfumarsäureester (0,1–5%) erniedrigen gemäß AP 2618602/1949 (DBP 818802) den Stockpunkt. AP 2619463/1949 stellt chlorierte Gasöle mit Trikresylphosphat und AP 2619508/1949 Polyätheralkohole mit Thioätherseitenketten unter Schutz.

Alkylenglykole wirken gemeinsam mit Reaktionserzeugnissen aus Alkylphenolen mit P_2O_5 schaumverhütend (AP 2622066/1951). Als Additive sind des weiteren geeignet: Hexachlorcyclopentadienaddukte (AP 2622096/1951), Diglykoldialkylester/substituierte Dithiophosphorsäureabkömmlinge (AP 2613018/1949), geschwefelte Terpenester mit Dithiophosphorsäurediestern (AP 2627523/1950), höher fluorierte Kohlenwasserstoffe (AP 2627528, 2628196, beide von 1950), Dimethoxymethylbernsteinsäureanhydrid (AP 2628238/1952), Äthylenoxyd-Oxyglutaminsäure-Umsetzungsprodukte (AP 2628947/1950), Mischungen aus Li-Stearat/organischen Phosphinaten/Sebacaten (AP 2628949/1951), Erdalkalisalze aromatischer Sulfonsäuren mit Aminen (AP 2629693/1947), geschwefeltes Wollfett, Spermöl, Tallöl o. dgl. (AP 2629721/1949) und Organophosphorverbindungen (AP 2629731/1951). Dem Verdicken von Schmierölen dient ein Mischpolymerisat von Butadien und Dibutylen. Die AP 2634301/1951, 2641578/1950 und 2643248/1951 erstrecken sich auf bestimmte Einsatzmöglichkeiten für Halogenpentene oder Aminsalze von Pentachlorphenolen bzw. auf geschwefelte Terrene, während im AP 2644794/1950 festgestellt wird, daß Kondensate aus Butadienoxyd und z. B. Butylaldehyd im besonderen Maße geeignet sind, die oft lästige Schaumbildung zu unterdrücken. Im AP 2649416/1949 wird auf Monoester von Thiodiessigsäure mit solchen Alkoholen hingewiesen, die 10–18 C-Atome enthalten. Gute Additive sind nach AP 2651628/1950 alkylierte Polystyrole, nach AP 2654796/1950 Indium-Acetylacetonat, das auch in Brennstoffen fördernd wirkt, nach AP 2656316–7/1950 öllösliche Salze (Na, Li, Ba, Ca) von sauren Kondensaten aus C_{4-30} substituierten Phenolen mit Vinyl/Allyl-Derivaten in Mengen von 0,05–20% und nach AP 2657984/1950 N-alkylierte Harnstoff- bzw. Thioharnstoff-Derivate (Stockpunktserniedrigung). Vom AP 2658902/1947 werden als Zusatzmittel Polythiophene, vom AP 2671760/1951 lineare Heteropolymere (1–10%), vom AP 2671773/1949 thiophenmodifizierte Mischpolymerisate aus Maleinsäureanhydrid mit aliphatischen Vinylen und vom AP 2672446/1949 solche aus Dialkylitaconaten mit Alkylmethacrylaten beansprucht, die im übrigen auch den wesentlichen Inhalt des AP 2684355/1952 ausmachen. Die AP 2673840/1949, 2673881/1951 und 2681940–42/1952 betreffen die Abwandlungen bezüglich der Benutzung von Thiophenderivaten oder von Alkylphenolsulfiden mit BaO, $Ba(OH)_2$, $BaCO_3$ bzw. von fluorierten Pentenen/Dienen. Gemäß AP 2676150–51/1952 sind 1,3,5-Triazine vorteilhaft. Der Schaumunterdrückung dienen Dimethylformamid / Amylphenol / P_2O_5-Reaktionsprodukte (AP 2682508/1951). Die Benutzung von MoS_2 wird durch Zusatz von Erzen und später verdampfenden Lösungsmitteln erleichtert (AP 2686155–6/1951 bzw. 1951).

Das AP 2702819/1951 beschreibt die Benutzung von Guanidinalkylacrylsulfonaten, das AP 2715612/1951 die von P_2S_5-Mineralölderivaten, das AP 2771423/1955 die von Dibutylestern und das AP 2779739/1951 die von Dilaurylphosphat mit Capryl- oder Laurinsäure.

c) Englische Patente (EP)

Der Reibungskoeffizient wird gemäß EP 638317/1947 durch Alkyl- oder Methylpolysiloxane mit 1,9–2,5 Alkylresten je Si-Atom, gemischt mit gesättigten, aliphatischen C_{8-14}-Säuren (Laurin-, Myristin-, Capronsäure o. dgl.) fühlbar gesenkt. Polymere Laurylmethacrylat-Oxyester-Kombinationen erhöhen die Viskosität (EP 638353/1946), auf die auch 0,01–10% Vinylalkyläther-Mischpolymere (EP 638355/1946) oder Polystyrole (EP 640566–67/1947) fördernd wirken. Günstig sind nach EP 645202/1948 Aminofluorborate, nach EP 647911/1947 Polymere von Alkylthioäthern mit Disulfiden und nach EP 653353/1948 Polypropylenoxyd-PCl_3 (170°)-Derivate. Schon 0,1–5 Gewichtsprozent Maleinsäure-Vinylester- (EP 655068/1940, 665130/1949) oder Laurylthiomethyl-Derivate (EP 659572/1948) beeinflussen den Stockpunkt merklich. Im EP 663557/1948 werden Phosphorsäureester mit Äthylhexyl- oder tertiären Octylgruppen, im EP 663702/1949 Oxyäthylacrylate (0,5–10%), im EP 665105/1948 Chloramylsulfid-Diphenylsulfid-Kombinationen, im EP 669305/1948 Cyclohexylthiocyanate mit chlorierten Stearinsäuren und im EP 670009/1949 interessante Einwirkungserzeugnisse aus Mercaptanen mit Chlorat herausgestellt. Geeignete Produkte bilden sich gemäß EP 675174/1948 auch aus Amylmethylcyclohexanol mit P_2S_5 bei 100–150° bzw. gemäß EP 676712/1950 aus Krackparaffinen, S und Mercaptobenzothiazol bei 100–200°. Additive hoher Wirksamkeit sind ferner 0,4% Phenyldicyclohexylphosphit (EP 677063/1948), phosphorsulfurierte Ester ungesättigter Fettsäuren mit öllöslichen organischen P-Verbindungen sowie organischen Sulfiden (EP 679461–6/1947), Phenyl- oder Methoxyphenyl- oder Benztrithione (EP 679871/1950), mit S/P_2S_5 auf 180/105° erhitzte Diester aus Glykolen/Polyglykolen von ungesättigten Fettsäuren (EP 680428/1948), Ester von Methylendicarbonsäuren (EP 683465/1949) und gewisse Heptansäurealkylester (EP 684993/1950). Der Fließpunktsbeeinflussung dienen alkylierte Polystyrole (EP 685497/1950), Kohlenwasserstoff-Maleinsäure-Polymerisate (EP 686384/1949 zu 686381) sowie Vinyl-Halogenalkan-Kondensate (EP 688082/1950).

Im EP 686848/1950 werden Komplexverbindungen z. B. von Alkaliphosphiten (Arseniten) mit Metallen nach Art von CuF/SnF_2/Tributylphosphit bzw. in den EP 689731, 689759, beide von 1945, Kombinationen aus chlorierten Paraffinwachsen, Chlordibenzylsulfid und S beansprucht. Das EP 690807/1950 führt aus, daß Polyaminoalkylsilane auch dann gute Antischäumer sind, wenn die Öle an sich schaumfördernde Zuschläge von Metallphenolaten, Phenolsulfiden oder Phosphorsäureestern enthalten (nach EP 719867/1952 sind auch 0,001% H_2SiCl_2 geeignet). Mit Salzen einer alkyl-

substituierten Phosphor- oder Thiophosphorsäure sowie Dodecylisothioharnstoffsalzen arbeitet das EP 691365/1950, mit Sn-Weißölphosphonaten das EP 706443/1951, mit Terpentin/P_2S_5-Reaktionsprodukten das EP 707157/1951, mit trikresylphosphathaltigen Zusätzen (neben chloriertem Diphenyl usw.) das EP 712062/1952, mit Diphenyläthersulfidsulfonaten das EP 716187/1951 und mit phosphorsulfurierten Abkömmlingen von Pentachlorphenol das EP 719334/1952. Ein Beispiel dafür, daß in Kunststofflagern Li-Metall oder CaO-Pulver zur Begünstigung der Schmierwirkung direkt eingearbeitet werden kann, bietet das EP 677130/1950.

d) Französische Patente (FP).

Im FP 929611/1943 wird als Hochdruckzusatz substituiertes Dicarbomethoxysulfid in Verbindung mit Mercaptobenzothiazol vorgeschlagen (= Can. P. 479793/1943), während sich die FP 962162 und 971155, beide 1948, auf Sn- und Cr-Salze von Mineralölfettsäuren bzw. auf Cu-Salze von Äthylenhexylthiophosphorsäure erstrecken. Das FP 975604/1942 empfiehlt Natriumalginat, das FP 977784/1942 Polystyrollösung, das FP 980324/1943 organische Sulfocyanate und das FP 977743/1949 Tallölester. Gemäß FP 1002693/1949 entstehen durch Umsetzung eines mehrwertigen Metallsalzes organischer Sulfonierungskörper mit Metallalkoholaten wirksame Zusatzmittel. Die Viskosität kann durch Lösen lyophiler Kolloide, wie Voltole oder Polyisobutylene, leicht beeinflußt werden (FP 1007931/1948). Als Additive sind auch chlorierte Paraffinkohlenwasserstoffe mit Trikresylphosphat (FP 1011682/1949), Thiuroniumbasen mit H_3PO_4, H_3PO_3 oder Thiophosphorsäure (FP 1039566/1950) sowie Butyltrichlormethanphosphonsäuren (FP 1040512/1951) zweckmäßig. Durch Erhitzung von Chlorparaffinen mit Styrolen nach *Friedel-Crafts* erzielte Substanzen einerseits und Gemische aus aromatischen oder vinylaromatischen Verbindungen und Halogenkohlenwasserstoffen andererseits werden vom FP 1041811/1951 bzw. vom FP 1041828/1951 beansprucht. Das FP 1105873/1954 bezieht sich auf öllösliche Sulfonate der Alkalien oder Erdalkalien und das FP 1112406/1954 auf öllösliche Ca-Sulfonate, die mit Alkylphenolsulfid zur Reaktion gebracht werden.

e) Verschiedene Patente

Im Can. P. 479884/1944 werden halogenierte Phosphorsäureester, im Can. P 480212/1945 Reaktionserzeugnisse von Laurylphosphat mit Diäthylhexylamin, im Can. P 485332/1943 Seifen von Oxystearin- oder hydrierter Rizinusölsäure, im Can. P. 492402/1947 Phosphorsäureester-Alkylaryloxyalkanol-Derivate, im Can. P 493044/1945 Mono- oder Diamylphosphate und im Can. P 495270/1946 Ca-Salze von Isopropylsalicylsäure als Zusätze vorgeschlagen. Das Schwed. P 133033/1946 bezieht sich auf Fumarsäureester-Mischpolymere als Stockpunktserniedriger und das Schwed. P 140295/1948 allgemein auf Chlorierungsprodukte von Trimethylphenylindan. Schon 0,0005–0,01% von polymerisierten Hydrolyseprodukten der Orthokieselsäureester genügen nach Dän. P 75214/1946, um der übergroßen Schaumbildung in Schmierölen Herr zu werden. Das Schweiz. P 270545/1947 verwendet zur Erreichung des gleichen Zieles Kondensate von in Öl unlöslichen Organosilandiolen und das NP 78638/1950 Distearoyläthandiamid. Nach Oe. P 180568/1952 bilden Arylphosphorsäurederivate, wie Dibutyl-p-tert.-octylphenylphosphat und nach Ind. P. 48034/1952 feinverteilter Kohlenstoff in Verbindung mit Seifen von Al, Zn und Sn/Naphthen-, Stearin- oder Palmitinsäure wirksame Zuschläge.

Auf die folgenden Abschnitte II und III wird verwiesen.

II. Additive zur Beseitigung des Klopfens im Motor, zur Erhöhung der Brenn(Zünd)-willigkeit, der Octanzahlen usw.

Abgesehen von einigen Nummernhinweisen werden eigentliche Herstellungspatente nur nebenbei gestreift. Der Bericht umfaßt ohne scharfe Trennlinie im Teil 1 (Antiklopfmittel) 15 deutsche, 22 amerikanische, 4 englische, 7 französische und 6 verschiedene Patente (Summe 54) und im Teil 2 (Brennwilligkeit usw.) 26 deutsche, 16 amerikanische, 12 englische, 10 französische und 6 verschiedene Patente (zusammen 70). Auf die Abschnitte I und namentlich III wird aufmerksam gemacht, weil sich dort viele allgemeine Patente finden.

1. Antiklopfmittel

a) Deutsche Patente

Die DBP 801752/1946, 801865/1948 und 822031/1950 beziehen sich auf Eisenpentacarbonylverwendung. Von DBP 818436/1948 wird u. a. die vorherige Ultrabeschallung des Brennstoffansatzes empfohlen. Bleitetraäthyl, dessen Herstellung u. a. das DBP 914376/1951 betrifft, bleibt im Vordergrund des Interesses. Es gelangt gemäß DBP 822030/1949 gemeinsam mit bromierten Kohlenwasserstoffen, gemäß DBP 833732/1950 gemeinsam mit Aminen, Trikresol und CS_2 bzw. gemäß DBP 912277/1939 gemeinsam mit aromatischen Aminen zur Anwendung, die substituierte Monoalkyl- oder Monoarylgruppen tragen. Der Wirksamkeitssteigerung von Bleitetraäthyl, aber auch von $Fe(CO)_5$ dienen ferner Amylnitrit oder Peroxyde (DBP 844986/1940), Acetal (DBP 886972/1950), Monomethylanilin (DBP 886972/1950) bzw. CS_2 und p-Aminophenol (DBP 907721/1941). Die Klopffestigkeit von motorischen Treibstoffen kann ferner gemäß DBP 886973/1951 durch Hexamethy-/lentetramin oder Formamid bzw. gemäß DBP 910130 1937 durch 0,001–0,085% Betadiketonderivate, die Co, Ni, Fe, Mn, Cu, Pt, Pd usw. enthalten, erhöht werden. Auch Tetrahydrofuran (DBP 929156/1944) und Fe-Dicyclopentadienyl (DBP 935467/1953) wirken günstig.

b) Amerikanische Patente (AP)

Das USA-Schrifttum ist ungewöhnlich reich an Patenten über die Fabrikation von $Pb(C_2H_5)_4$, von denen aus den Berichtsjahren die AP 2535193/1949, 2618612/1950, 2621199–200, 2622093, 2635105–106, sämtlich 1951, 2635107/1952, 2694496, 2644827, beide 1951, 2660591–6/1952, 2661361/1951, 2686799/1952 und 2688628/1951 wenigstens ziffernmäßig zitiert seien. Das AP 2637635/1949 stellt Antiklopfmittel aus Wasser mit wenigstens 75% Methanol-Äthanol oder Isopropylalkohol mit N-substituierten Phenylendiaminen, das AP 2637636/1949 solche aus Xylidin o. dgl., stabilisiert durch 8-Oxychinolin und Polyalkylphenole, und das AP 2680758/1952 solche aus Dicyclopentadienylnickel unter Schutz. Im AP 2685502/1950 werden Selendiamyldithiocarbamat und in den AP 2770535/1952 bzw. 2785965/1954 Tolyloxyphenylharnstoff o. dgl. empfohlen.

c) Englische Patente (EP)

Das EP 719913/1952 erstreckt sich allein auf Herstellung von $Pb(C_2H_5)_4$, die EP 679623/1949 und 721354, 721430, beide 1950, betreffen dagegen Ansätze aus Bleitetraäthyl und Bromkohlenwasserstoffen bzw. Dialkylformamiden.

d) Französische Patente (FP)

In Dieseltreibstoffen sind gemäß FP 955355/1947 0,25–5% Kohlenwasserstoff-Peroxyde sehr wirksam. Das FP 999147/1949 baut ein gutes Antiklopfmittel aus $Pb(C_2H_5)_4$, Monochlornaphthalin, Äthylendibromid und Trichloräthylen auf. Die Wirksamkeit von $Pb(C_2H_5)_4$, dessen Herstellung u. a. im FP 1067955/1952 geschildert ist, wird gemäß FP 1001337/1946 durch geringe Zusätze von Butylalkohol merkbar gesteigert und $Fe(CO)_5$ gemäß FP 1010204/1950 durch ein Gemisch aus Fe- mit Li-Laurat, Furfurol und Lecithin stabilisiert. Die Abscheidung von Pb-Niederschlägen in Verbrennungsmotoren soll, wie im FP 1043087/1951 angegeben wird, durch Ansätze aus halogenierten Kohlenwasserstoffen (25–30 Gewichts-% Äthylendibromid), 12–15% Trikresylphosphate, 3–6% Kerosin und 50 bis 60% $Pb(C_2H_5)_4$ verhütet werden. Auch Ni-Cyclopentadien ist geeignet, das Klopfen zu unterbinden (FP 1091536/1954).

e) Verschiedene Patente

Nach Can. P 489874/1944 lassen sich Bleiverkrustungen im Kolben durch Zuschlag von 0,1 lb n-Butyl-p-aminophenol und 0,1 Hydrochinon auf 1000 gal Brennstoff verhüten. Vom Can. P 490070/1948 wird Bleitetraäthyl mit polymeren Estern einer ungesättigten Säure beansprucht. Das Schwed. P 135365/1949 hat die Wirksamkeitssteigerung von $Pb(C_2H_5)_4$ durch bromierte Kohlenwasserstoffe und das Schwed. P 135366/1951 die durch geringe Mengen von Trikresyl- oder Trixylenylorthophosphat bei gleichzeitiger Verringerung der Zündkerzenverschmutzung zum Gegenstand. Das Belg. P 504638/1951 betrifft ein Herstellungsverfahren für Bleitetraäthyl. Die Ind. P 47904–5/1952 wollen gebleiten Fliegerbenzinen außer Äthylendibromid noch Ölsäure o. dgl. bzw. deren Ester hinzufügen.

2. Mittel zur Erhöhung der Brenn(Zünd)-willigkeiten, der Octanzahlen usw.

a) Deutsche Patente

Das hervorstechendste allgemeine Merkmal von vielen derjenigen Patentvorschläge, die sich mit der Erhöhung der Brenn(Zünd)willigkeiten beschäftigen, ist die Mitverwendung von Sauerstoffträgern. Der Referent weiß in dieser Beziehung von ersten Versuchen mit Zusatz von Nitrokörpern aus den Jahren des 1. Weltkrieges, die damals aufgegeben worden sind, weil sie starke Korrosionen im Zylinder, Verpuffungen, Frühzündungen und unregelmäßigen Gang der Motoren im Gefolge hatten. Neuzeitliche Zusätze solcher Art sind vorsichtig nitrierte Öle (DBP 829530/1949), Sauerstoff (DBP 890278/1951), Cyclohexenperoxyd (DBP 893427/1942), ozonisierte Luft (DBP 907138/1942), HNO_3- oder HNO_2-Ester mehrwertiger Alkohole (DBP 940741/1953) und angereicherter oder gebundener Sauerstoff (DAS 1027932/1955). Abschließend sei das in der DAS 1015268/1955 beschriebene Verfahren mit feinverteiltem Na erwähnt, das dadurch die Cetanzahlen speziell in Motoren mit Kompressionszündung erhöhen will. Allgemein fördernd wirken auch Zusatzstoffe aus Dimethylacetaldehydacetalen (DBP 819176/1949), feinstverteilter C und leicht entzündbare Substanzen (DBP 822032/1950), Alkylester S-freier Phosphorsäuren (DBP 825921/1950), Äthanol oder Methanol (DBP 843328/1951), Propylbenzol (DBP 849031/1942), metallorganische Verbindungen (DBP 871852/1943), Gemische aus Glycerinfettsäureestern, Essigsäureestern und öllöslichen Erdalkaliphenylfettsäureestern (DPB 885500/1951 sowie Hexamethylentetramin oder Acetamid (DBP 886973/1951). Bei der Destillation von Holz-, Torf- oder Braunkohlenteerölen anfallende Fraktionen verhindern die Harzbildung im Kolben (DBP 900759/1939). Die DAS 1023631/1953, 1029190/1954 bzw. 1030101/1956 arbeiten mit z. B. 0,001–0,1 Volumenprozent aromatischer Säuren, die vorher mit Pb-Cu und/oder Zn (evtl. auch Sn) in Berührung gebracht sind, wobei es weiter zweckmäßig ist, die Metalle selbst zunächst mit dem Kraftstoff gründlich abzuspülen bzw. allgemein mit organischen Säuren (Benzoesäure, Ölsäure o. dgl.) zu behandeln, die geringe Mengen Cu, Zn, Sn o. dgl. gelöst haben. Gebleiten Kraftstoffen setzt die DAS 1024749/1955 Phosphatide zu, während die DAS 1025670/1956 Mischpolymerisate aus substituierten Aminen, DAS 1028383/1955 bzw. 1032598/1956 Hexylenglykole, DAS 1029191/1956 ein Pentandiol, DAS 1030493/1956 Titanchloridacrylat und DAS 1030494/1956 öllösliche Bariumverbindungen verwendet sehen will.

b) Amerikanische Patente (AP)

Nach AP 2511454/1946 sind Zusätze aus sekundären Mononitroparaffinen (Nitropropane oder -butane), nach AP 2522015–6/1948 Diorganoperoxyde und nach AP 2580015/1947 Dialkylarylmethylhydroperoxyde (0,25–5%) gerade bei Dieselölen sehr wirksam. Im AP 2584803/1948 werden Gemische aus Nitroparaffinen (Tetranitromethan), Oxydationsmitteln und Polychlorfluormethan als selbstzündende Motortreibmittel herausgestellt. Für Dieseltreibstoffe werden gesättigte aliphatische Nitramine (AP 2595789/1950) und für Strahltriebwerke mit über 50 Vol.-% aromatischen Kohlenwasserstoffen 0,1–5% Cumolhydroperoxyd empfohlen. Der Anspruch des AP 2606860/1949 bezieht sich auf ein Verfahren der Octanzahlverbesserung durch Behandeln von 1 Volumen flüssigen Kohlenwasserstoffs mit 2 HF bei 270–470°. Die Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen wird nach AP 2614914/1946 durch Zugabe von Dialkylsulfiden (8–25 C in den tertiären Alkylresten neben 4–8 S), wie z. B. Di-tert.-octyltetrasulfid, beträchtlich gesteigert. Das AP 2618538/1949 (= EP 673125/1949) stellt allgemein Verwendung von 0,5–2% organischer Peroxyde, das AP 2635041/1950 Addukte aus feinverteiltem, metallischem Na mit Butadien und Xylol bzw. das AP 2653862/1949 für gebleite Benzine 1–20Vol.-% Monoisopropylamin unter Schutz. Wie das AP 2655440(/1949 angibt, kann die Cetanzahl von Dieselölen durch (z. B.) Dimethoxytetraglykol mit 0,01–10% nichtbenzoiden Kohlenwasserstoffperoxyden (Methylpentanperoxyd o. dgl.) gesteigert werden. Das AP 2668522/1951 bedient sich in Sonderheit für Flugmotorenbetrieb eines Zusatzes aus 1–2,5% Dimethylcarbinol und 0,05–0,2% Diisopropyläther, während die AP 2692194–5/1949 Treibstoffe aus Nitroparaffinen (98%) mit Pyridinsalzen von Uranylacetonat aufbauen.

c) Englische Patente (EP)

Das EP 669056/1949 schlägt für Dieselöle 0,02 bis 0,04% Metallnitrate (Ca, Zn, Mg) vor. Das EP 685764/1949 behandelt Leichtbenzin mit organischen Nitrosoverbindungen (Dicyclohexylnitrosamin), während die EP 674928–9/1948 so vorgehen, daß sie auf Kerosin, Gasolin, Gasöle o. dgl. Ozon unter Druck einwirken lassen und dann 2–10 bzw. 12–30% Alpha- oder Beta-Methylnaphthalin hinzufügen. Ein Zusatz von 0,1 Gewichtsprozent Cumolhydroperoxyd bewirkt gemäß EP 689505/1950 völlständige Verbrennung hocharomatischer Kohlenwasserstofföle. Für Zweitaktmotoren ist Methyl- oder Äthylnitrat oder Pikrinsäure (EP 696605/1951) als Zusatz geeignet. Nach EP 701459/1951 wird die in Treibstoffgemischen für Düsenantriebsmaschinen bei tieferen Temperaturen und in Filtern leicht mög-

liche Eisbildung (als Folge der Wassergehalte) durch 0,005–0,5% Polyäthylenglykolmonoester der Ölsäure mit 7 Äthylenoxydgruppen sicher verhütet. Cyclische Borsäureester sind gemäß EP 722538/1952, Trichloräthylphosphate gemäß EP 733820/1953 und Mischungen aus 2 Volumen-% Aceton mit 1% Rizinusöl für Otto- und Dieselmotor-Treibstoffe gemäß EP 753835/1954 geeignete Zusätze.

d) Französische Patente (FP)

Die Brennbarkeit von Benzin (z. B. im Falle der Gefahr) kann gemäß FP 58183/1947 zu 958447 durch Gasspülung mit N_2, CO_2 o. dgl. unter Zuschlag von unlöslichen Mineralsubstanzen mit Emulgatoren bzw. gemäß FP 58616/1948 zu 958447 durch Zusatz sulfonierter Amide von Kopra, Talg oder Olein herabgesetzt werden, weil sie im letzteren Fall verhindern, daß die in den Feuerlöschern wirksamen Substanzen (Mg-Salze, Na-Phosphat) vorzeitig niedergeschlagen werden. FP 972288/1941 bezieht sich auf einen Zusatz von 1–5 Volumenteilen Alkylnitrit und 1–7 H_2O_2 zu Benzol-Alkohol-Aceton-Gemischen und FP 1001449 mit 56535/1946 auf einen solchen aus Mononitrobenzol. Kraftstoffgemische von hoher Octanzahl für Explosionsmotoren enthalten, wie die FP 56374/1946 zu 1001337 angeben, Bleitetraäthyl, Butanol, Benzol, Toluol und wasserhaltigen Alkohol. Die Niederschlagsbildung in Dieselmotoren, Turbinen o. dgl. mit Betrieb durch vanadinhaltige Heizöle kann durch Zusatz geringer Mengen öllöslicher organischer (CCl_4 o. dgl.) bzw. anorganischer (HCl o. dgl.) Verbindungen verhindert werden (FP 1012591/1949 vgl. unten).

e) Verschiedene Patente

Can. P 484094/1944 bezieht sich auf Motorentreibmittelzusätze aus 0 002–0 01 Gewichtsprozent eines Gemisches aus 2,4,6-Trinitrokresol und Eisenkresolat. Gemäß Can. P 489664/1949 sollen gebleiten Kohlenwasserstoffen (38–200° Kp.) 0,01–0,3% Dicyclohexylnitrosamin oder nitrierte Kohlenwasserstoffe mit 6–20 C zugesetzt werden. Nach Schwed. P 136938/1951 läßt sich die Explosionsgefahr für Benzin o. dgl. durch Emulgieren mit einer geringen Menge Eiweiß, Lezithin oder Pektin und NaBr verringern. Solventöl-Dimethylcarbinol-Zusätze sind gemäß NP 81034/1951 für Kaltstart-Benzintreibstoffe geeignet. Im Oe. P 177858/1951 wird vorgeschlagen, den Brennstoffen für Zweitaktmotoren solche Substanzen zuzugeben, die freien O_2 abgeben können (Äthylnitrat, Pikrinsäure, Benzoylperoxyd). Der Verbrennungsbeschleunigung dienen gemäß Schweiz. P 302160/1952 Zugaben von mindestens 0 05% MgO, $MgCO_3$, Mg-Oleat (Naphthenat, Acetat) o. dgl.

III. Additive zur Beseitigung von Schlammabscheidungen oder Verkrustungen verschiedenster Art, zur Emulgierung (Entemulgierung), Gelierung bzw. Schmierfähigkeitssteigerung und zur Aufrechterhaltung gleichmäßigen Motorenganges

Wie in den vorigen Abschnitten, wird darauf verwiesen, daß die Trennlinie zwischen den Einzelteilen vorliegender Arbeit weit davon entfernt ist, scharf zu sein, so daß auch an dieser Stelle die vorhergegangenen Kapitel I und II anzuziehen bleiben. Zu Grunde gelegt sind 75 DBP/DAS, 91 AP, 10 EP, 2 FP und 3 verschiedene Patente (Zusammen = 181).

a) Deutsche Patente

Die DBP 807703/1948, 818071, 831527, beide 1949 832029/1948, 832030/1949, 832788 und 836536, beide 1950, zählen in der gleichen Reihenfolge nachstehende, in verschiedener Richtung, besonders jedoch schmierfähig-wirksame Additive auf: Arylsubstituierte Fettsäureamide, Dialkylfumarsäureester, Phosphorsulfid mit Phosphorsäureestern, Cr- oder Sn-Erdölsulfonate, Cr-Salze organisch disubstituierter Dithiophosphorsäuren, Alkylphenolsulfide (s. a. 843280–1/1950) bzw. endlich chlorgeschwefelte Cyclohexanole. Interessant ist, daß das DBP 848199/1950 natürliche Emulsionen aus Erdölquellen bei 80–107 °C und 3,4–6,8 at vor- und im elektrischen Feld nachbehandelt (vgl. a. EP 680244/1950), um die Emulsion zu brechen. Umgekehrt wirken, in diesen Fällen bei Schmierölen, organische Esteramide der Säuren/Thiosäuren des P (DBP 849468/1943), Mischungen aus halogenhaltigen Estern der Kieselsäure und/oder deren Polyamidhomologen mit P-Verbindungen (DBP 865039/1951) sowie Trixylenylphosphat (DBP 865340/1942). Bei Herstellung von Bohrölemulsionen sind Zusätze aus Alkalinitrit und -tetrapyrophosphat, Hexametaphosphat oder Natriumpolyphosphat gut geeignete Hilfsstoffe. Der Schmierwirksamkeitssteigerung dienen Chloranil (DBP 872623/1951), Calciumsulfonat (DBP 875556/1949) oder mit S_2Cl_2 bei 25–85° behandelte Paraffinderivate o. dgl. (DBP 876437/1944, 896838/1950, 897305, 897137 bzw. 897138, sämtlich 1944). Die Haltbarkeit von Schmier- oder Bohrölemulsionen wird gemäß DBP 879274/1943 zu 871047 und 908901/1940 zu 747972 durch Zusatz der Mg-Salze von Roherzeugnissen der Paraffinoxydation oder von wasserlöslichen Salzen von Äthercarbonsäuren begünstigt. Das gleiche bzw. ähnliche Gebiet betreffen auch DBP 880777/1943 über Oxydpech, $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4-Kombinationen und DBP 884342/1950 über tonhaltige Bohrspülmittel unter Zusatz langsam löslicher Alkaliphosphatgläser. Das Absetzen von Ölkohle in Dieseltreibstoffen wird durch Gemische aus Essigsäureester mit Erdalkaliphenylfettsäuresalzen (Stearaten) verhindert, wie im DBP 885500/1951 angegeben wird. Die natürlichen Emulsionen aus Ölbohrquellen werden gemäß DBP 887095/1949 dadurch entemulgiert, daß Phosphatlösungen aliphatischer Amine zugesetzt werden. Das Schäumen von Bohrölen kann durch etwa 0,1% Ozokerit unterbunden werden. Die den Tiefbohrflüssigkeiten als Emulgatoren beigefügten polymeren Kohlenhydrat-, Stärke-, Pektin- oder Alginsäure-Präparate neigen zur Depolymerisation, was nach DBP 923091/1951 durch Reduktionsmittel nach Art von Polyoxybenzolen, Sulfiden, Aldehyden, Traubenzucker o. dgl. verhindert werden kann. Bohrflüssigkeitszusätze sind auch Mischungen aus Alkalihydroxyd und -tannat (DBP 927921/1953 = AP 2650194), während z. B. Anhydride oder Ester aliphatischer Säuren die Lagerbeständigkeit von Kraftstoffen steigern sollen (DBP 941946/1940).

Die durch die V-Gehalte mancher Öle bewirkten Störungen (vgl. auch FP 1012591/1949 und im Abschnitt III: AP 2631929, EP 667371, FP 1039055 mit Anmerkg.) lassen sich gemäß DBP 946020/1953 durch Zugabe oberflächenaktiver Oxyde (Al_2O_3, MgO, Kaolin usw.) beheben. Als Brennstoffadditive usw. (vgl. Abschnitt II) von kombinierter Wirksamkeit können gelten: Alkylenglykoläther nach DBP 948375/1954, Diisopropyläther nach DBP 949313/1952, Glycerinmonooleat nach DBP 954018/1954, cycloaliphatische Alkylenamine nach DBP 954115/1953, 0,2–0,5% Dimethylformamid (Morpholin) nach DBP 955640/1954 und Alkylaniline, Amine bzw. Hexahydrophthalsäureimide nach DBP 959597/1954. Das DBP 964279/1955 sowie die DAS 1008958/1955 und 1011222/1952 erstrecken sich auf Mitverwendung von Estern der Naphthensäuren der aromatischen Alkohole und der Polyalkoholfettsäuren. In der folgenden Tabelle sind weiter empfoh-

lene kombinierte Zusatzstoffe (vgl. stets Abschnitt II) zusammengestellt, die z. T. Antiklopfwirkungen, Brennwilligkeits- bzw. Wirksamkeitssteigerungen in sich vereinigen:

Wirkstoff	DAS-Nummern
Cyclohexylamine	1003501/1955 1003502/1956
Organ. B-Verbindungen	1003985/1953
Aminoalkanol	1007557/1956
HNO_3-Ester hydroaromat. Alkohole DBP	1008959/1956
Heterocycl. Monooxy-Verbindungen	1009855/1956
Fluorierte Alkane	1009856/1955
Imidazolin-Bicarbonate	1014783/1955
Aminoalkylenamide	1014784/1954
Vinylester	1014785/1955
Pyrrolidone	1020209/1956
Dehydroabietylamine	1020485/1955
Mn-Carbonylverbindungen	1021630/1956
Borazol	1022842/1956
Alkylsubstituierte Alkylendiamine	1031576/1956
$Pb(C_2H_5)_4$, Halogenalkylverbindungen, P-Derivate	1032026/1954
Borsäureester	1033457/1957
Dialkylphenole in gebleitem Benzin	1034414/1956
Alkali- oder Ammoniumsulfate	1034918/1957
Thiodiphenylamin	1034919/1957
Polymere Ester von Alkoxylalkoholen und ungesättigten Carbonsäuren	1035967/1957
Boraminverbindungen	1037758/1957
Rohphenole (Sp. > 230°C)	1038830/1957
H_3BO_3 in niederen Alkoholen	1039780/1957
Hydrazone	1042288/1956

b) Amerikanische Patente (AP)

Noch mehr wie im Falle der deutschen Patente erscheint hier die Bemerkung am Platze, daß es sich stets nur um eine kleine Auswahl von Patentschriften aus vielen Tausenden handelt, die vom kolloidchemischen Standpunkt aus geeignet erscheinen, die heutigen Arbeitsrichtungen aufzuzeigen. Bei dem großen Umfang der meisten Schriften sind scharfe sachliche Trennungen vielfach unmöglich, wenn der vorliegende Stichwortbericht nicht den Rahmen der Zeitschrift sprengen soll.

Nach AP 2505824/1947 sind Triricinoleinester 2-basischer Säuren nützliche Demulgatoren, Erdölnitro- oder -aminosulfonate brechen (AP 2559503/1945) Emulsionen und geeignete Amylphenolderivaten verhüten ihre Entstehung überhaupt (AP 2570377/1949). In Erdölemulsionen enthaltenes Wasser kann durch Alkali (Erdalkali)salze von Trichloressigsäure zur Abscheidung gebracht werden (AP 2570611/1949). Als ungewöhnlich wirksame Emulsionszerstörer bezeichnet das AP 2572885/1949 Polyäther aus Beta-Terpineol mit Äthylenoxyd usw. Auf die starke Emulsionskraft von Methylcellulosederivaten verweisen die AP 2578432–3/1948 und 2578888/1947. Auf Ölsondenbohrschlämme wirkt nach AP 2579453/1947 Quebrachoextrakt günstig. Der Verhütung der Schlammabscheidung aus Heizölen, Krackölen, Schmierstoffen o. dgl. dienen 0,005% Dioctyl-Na-sulfosuccinate, 0,0042% Ba-Salz von Alkylphenolsulfid und 0,0265 Diäthylenglykolmonobutyläther (AP 2579890/1948). Auf die Aktivität von Ba-Salzen der Reaktionsprodukte von CH_2O mit Amylphenolen, Zn-Dibutyldithiocarbamat und Phenylnaphthylamin wird im AP 2580274/1947 aufmerksam gemacht. Dem Brechen von Erdölemulsionen dienen u. a. niedere Kohlenwasserstoffe/H_2SO_4 (AP 2504019/1948), Alkylenbernsteinsäurederivate (AP 2568746/1949), Oxyalkylacylverbindungen (AP 2571119/1950) und Terpinolglykoläther (AP 2572886/1949). Das Gebiet der Emulsionszerstörung wird u. a. im Hinblick auf die Rohölförderung besonders lebhaft bearbeitet. Als typisch kann dabei eine Gruppe von Patenten gelten (z. B. AP 2602052/1950, 2602057–069/1950–1951, 2602077/1949, 2626901/1951, 2626906–908/1950–1951, 2626912/1950, 2626915–916/ 1951, 2626922/1951, 2626924/1950, 2626926–929/1950–1951, 2626937/1951, 2605230–232/1952, 2695916–917/1952, 2679484–485/1952), die zahlreiche in dieser Beziehung wirksame hydrophile Substanzen, wie Phenolaldehydharze oder Derivate von Polypropylenglykolen, Polycarbonsäuren, Glycerinäthern usw. unter Schutz stellen. Stärkezusätze (AP 2600404/1948), Baumrindenmehle (AP 2601050/1948) oder Bentonit mit Alkaliorthoarsenit und lyophilen Tanninkolloiden (AP 2602777/1948) sind Zuschläge für Bohrflüssigkeiten und Allylmischpolymerisate o. dgl. (AP 2600419/1949, 2600447–451/1950–1951) Verdikkungsmittel für Öle. Handelt es sich darum, die C-Abscheidung und Schlammbildung in Ölen oder flüssigen Treibstoffen zu verhüten, dann sind Phosphate von Thiuroniumbasen geeignet (AP 2605278/1949). Verfestigend wirken auf Benzin mit $CaCl_2$-Lösung (10%ig) gefällte 2%ige wäßrige Lösungen von Na-Polyacrylaten (AP 2610114/1949), mit denen sich 75%ige Benzin-Gele ergeben, und ebensolche Lösungen mit 0,5–15% mehrwertigen Alkoholen auf Heizöl (AP 2610113/1949). Geliermittel sind weiter Aluminiummischseifen von Tallölfettsäuren (AP 2618596/1950), Methylcellulose (AP 2613142/1948) bzw. Alkoxy-Al-Carboxylate (AP 2618536/1950).

Der Emulgierung von Bohrflüssigkeiten dienen u. a. Sorbitanmonostearat (AP 2612471/1951), Reaktionsprodukte von Triäthanolamin mit Oxycellulose (AP 2614979/1947), Mischungen aus Alkaliharzseifen, Ton, Fichtenharz usw. (AP 2617767/1950) und Carboxymethyloxyäthylcellulose (AP 2618595/1949). Das Haftvermögen von Bitumenemulsionen soll durch 0,1–1% Ammoniumpersulfat o. dgl. erheblich gebessert werden können, wie das AP 2615818/1950 unterstreicht. Die Bildung von Rußabscheidungen in Heizölen wird gemäß AP 2622671/1949 durch Cu-Salze von Äthylhexansäure mit Zusatz von o-Dichlorbenzol o. dgl. unterbunden. Das Thema der Emulsionsbrechung behandeln weiter AP 2615853/1948 (mittels aliphatischer Ätheralkohole, die eine Polyoxyalkylengruppe enthalten), AP 2625517/1951 (Na-Cellulosesulfat: 0,5 Teile auf 100 Teile der Emulsion), AP 2627514/1948 (Reaktionsprodukte aus geblasenem Tallöl, Polyäthylenglykol, Triäthanolamin und $ZnCl_2$ bei 175–300°), AP 2646404–406/1950 (Aldehydamine, polymere Alkalolamine usw.), AP 2652394/1950 (oxalkylierter Rohrzucker), AP 2654714/1950, 2662859/1944 (anorgan. Ester sauerstoffhaltiger Säuren und aliphatischer Polyoxyalkylenverbindungen), AP 2666739/1949 (elektrisches Feld von 5000–35000 Volt) sowie AP 2771432, 2771437, 2771451, sämtlich 1953 (Phenolaldehyd- oder Polyepoxydharze).

Die sehr schädlichen Einflüsse von Vanadinoxyden auf Metallwandungen, die auf Verwendung entsprechender Kohlenwasserstoffe zurückzuführen sind (vgl. auch DBP 946020, FP 1012591, 1039055), lassen sich nach AP 2631929/1949 durch Beifügung geringer Mengen CCl_4, $C_2H_2Cl_2$, Trichloräthylen, C_2Cl_6 o. dgl. ausgleichen. Der Schlamm- und Klumpenbildung in Heizölen und Treibstoffen kann durch Zusätze aus Kondensaten/Gemischen von Kalk, CH_2O, Tetramethylphenol, Anilin, Ammoniak, Octylphenol (AP 2632696/1950), aus hochmolekularen Sulfonsäuren und Octylphenol-CH_2O-Kondensaten (AP 2639227/1950), aus Monoamiden von weitgehend substituierten Dicarbonsäuren (AP 2654660/1951), sowie aus mit BF_3 gefällten,

im elektrostatischen Feld bei Potentialgefällen von wenigstens 5000 V/cm nachbehandelten Niederschlägen (AP 2665246/1950) begegnet werden.

c) Englische Patente (EP)

Die Schlammbildung in Ölen und Treibstoffen wird gemäß EP 655325/1947 durch Zusatz von Umsetzungsprodukten aus Isopropylalkohol, NH_3, H_2S, Isophoronölen, P_2S_5/S- bei 160° oder gemäß EP 674765/1949 durch solchen von Al(Ca)-Petrolsulfonaten bzw. Mg-Naphthenaten oder gemäß 685117/1949 durch solchen von Salzen der Naphthen-, Phenylnaphthen- oder Abietinsäuren und Alkylphenolsulfiden verhindert. Der Emulsionsbildung in Schmierölen wirken Reaktionsprodukte aus organischen Phosphiten mit Na-Salzen von sulfonierten Dioctylestern der Bernsteinsäure entgegen (EP 661003/1948). Die Bleiabscheidung im Motor verhüten nach EP 661788/1949 Dibromalkane. Chlorkohlenwasserstoffe inhibieren die schädigende Wirkung von V_2O_5 (EP 667371/1948; vgl. DBP 946020, AP 2631929, FP 1012591, 1039055). Als Emulgatoren in Bohrflüssigkeiten sind nach EP 685563/1950 Humate, Lignite, Gerbstoffe usw. besonders geeignet. Schmierölemulsionen mit 0,2–3% Ca-Mahoganysulfonaten und 0,7–8% Wollfett o. dgl. sind stabil (EP 691904/1949) und Trikresylphosphat o. dgl. vornehmlich als Heizölzusatz geeignet (EP 695841/1951).

d) Französische Patente (FP)

Nach FP 968913/1948 enthalten Öl-Wasser-Emulsionen für Otto-Motoren o. dgl. Benzin, sulfonierten Ricinolsäurebutylester, ein Antikorrosionsmittel sowie einen Zusatz (z. B. Methanol oder Glycerin) zur Unterdrückung der Gelbildung. Die Entstehung korrosiver vanadinhaltiger Ausscheidungen wird gemäß FP 1039055/1951 (vgl. FP 1012591, AP 2631929, EP 667371 und DBP 946020) durch Zugabe von Naphthenaten, Phenolaten oder Salicylaten von Fe, Al oder besonders Ni verhütet. Die Tatsache, daß die Auspuffgase von Motoren, die mit vanadinhaltigen Treibstoffen betrieben werden, an CO merkbar ärmer sind, sollte nach Meinung des Berichterstatters zu planmäßigen Arbeiten über die Gasentgiftung durch Zusatz geeigneter, organischer Metallverbindungen anregen, weil ortsfeste Oxydationskontakte meist zu schnell vergiftet bzw. verschmiert werden.

e) Verschiedene Patente

Im Can. P 479077/1943 wird ein flüssiger Brennstoff in Form einer stabilen Suspension aus bituminösen Material, fein verteilt in Kohlenwasserstoffölen, unter Schutz gestellt, bei dessen Herstellung etwas Raffinations-Säureschlamm als Emulgator dient. Nach Oe. P 173524/1950 ist für Gemische aus bituminösen Stoffen einer- und Äthanol bzw. Industriesprit andererseits eine Lösung von Casein in alkalisch gemachten, Alkohol wirksamer Emulgator. Rasch brechende wäßrige Emulsionen bituminöser Substanzen können gemäß Oe. P 175652/1950 dadurch erzielt werden, daß bis 4% nicht alkalisierte, verseifbare Stoffe, bis 1,5% in Wasser dispergierbares toniges Material und bis 0,75% alkalisierte Eiweiße als Hilfsemulgatoren Mitverwendung finden.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Simmons, J.* u. *J. E. Dorn* (Minerals Res. Lab., Inst. of Engg. Res., Univ. of California, Berkeley, Cal. USA). **Diffusion während der plastischen Verformung. (J. Appl. Phys. **29**, 1308–1313, 1958.)

Für die Eigendiffusion in deformierenden Medien wird eine allgemeine Gleichung abgeleitet. Untersuchungsmethoden zur Bestimmung des Eigendiffusionsvermögens als Funktion der Zeit werden für spezielle Fälle der linearen Diffusion angegeben, wenn eine bestimmte Nachbehandlung und Belastung vorausgesehen werden kann. Alle über die Zeitabhängigkeit des Diffusionsvermögens gemachten Angaben konnten durch die Praxis bestätigt werden. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Stöckmann, F.* (Physik. Inst., Techn. Hochsch. Darmstadt). **Elektronenspektren von Kristallen. (Naturwiss. **45**, 502–506, 532–537, 1958.)

Der *Literaturbericht* sucht unter Ausschluß der optischen Eigenschaften der Metalle, der Schwingungsspektren fester Körper und der *Raman*-spektren in ausgewählten Beispielen allgemeine Gesetzmäßigkeiten des Gebietes zu erläutern. Die Erörterungen über Absorptionsspektren idealer Kristalle befassen sich nacheinander mit Ionenkristallen, Excitonen, organischen Farbstoffen und Halbleitern. Die Beispiele von Elektronenspektren von Störstellen in Kristallen und über den Einfluß freier Elektronen behandeln Störstellen in Alkalihalogeniden und in Halbleitern und die Verschiebung der Absorptionskante durch freie Elektronen, sowie die Emissionsspektren bei strahlenden Rekombinationen von Elektronen durch Defektelektronen. Schließlich wird mit Hilfe von Potentialkurven der Einfluß der Gitterschwingungen auf die Spektren untersucht. Die zum Schlusse diskutierten allgemeinen Eigenschaften der Kristallspektren zeigen, daß Absorptionsspektren durchwegs kurzwelliger als Emissionsspektren sind und im allgemeinen Banden bestimmter Breite statt Spektrallinien auftreten, und besprechen Fälle der Auflösung von Schwingungsstrukturen durch tiefe Temperaturen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

b) Physikalische Chemie

Sparnaay, M. J.* (Philips Res. Lab., N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Niederlande). **Korrekturen zur Theorie der ebenen diffusen Doppelschicht. (Rec. Trav. Chim. **77**, 872–888, 1958.)

Der Potentialverlauf in einer diffusen elektrischen Doppelschicht wird im allgemeinen nach der *Poisson-Boltzmann*schen Gleichung berechnet. Diese Gleichung bedarf jedoch einer Korrektur, die durch die endliche Größe der Ionen einschließlich ihrer Hydrathülle bedingt ist sowie durch die Tatsache, daß die Dielektrizitätskonstante (*DK*) in der Nähe der Grenzfläche durch die hohe Ionenkonzentration und die Feldstärke herabgesetzt wird. Die Veränderlichkeit der *DK* hat weiterhin eine Polarisation der Lösung in der Nähe der Grenzfläche zur Folge. Die entsprechenden Korrekturterme werden für 1-1-

wertige Elektrolyte berechnet, und zwar zunächst getrennt für die Gleichung von *Poisson* und die von *Boltzmann*. Die korrigierte *Poisson*sche Gleichung ergibt als Folge der geringeren *DK* eine höhere Feldstärke und daher eine stärkere *Coulomb*sche Wechselwirkung und eine größere Ionenkonzentration in der Nähe der Grenzfläche als die unkorrigierte Gleichung. Bei der *Boltzmann*schen Gleichung wirkt die Korrektur, die den Einfluß der Polarisation und der Größe der hydratisierten Ionen enthält, im Sinne einer Verringerung der Ionenkonzentration nahe der Grenzfläche. Die aus beiden Gleichungen kombinierte korrigierte *Poisson-Boltzmann*-Gleichung wird integriert. Die daraus berechneten Potentiale weichen für Elektrolytkonzentrationen bis zu 10^{-3} n um höchstens 1 bis 2% von den aus der unkorrigierten Gleichung erhaltenen Werten ab. Mit steigender Elektrolytkonzentration nehmen die Abweichungen jedoch erheblich zu. Für 10^{-2} n beträgt die Korrektur etwa 10 bis 20%. *H. Lange* (Düsseldorf)

Decker, P.* (Physiol. Instit., Tierärzt. Hochsch. Hannover). **„Abgeleitete", „gruppeninvariante" und „gruppenspezifische" Verteilungssysteme als Hilfsmittel bei der Konstitutionsaufklärung aus Verteilungsquotienten und papierchromatischen R_f-Werten und ihre Beziehungen zu anderen additiven Stoffkonstanten. (Naturwiss. **45**, 465, 1958.)

Definiert werden R_M-Werte abgeleiteter, invarianter und gruppenspezifischer Verteilungssysteme. Die hinzukommenden 5 *Theoreme* betreffen die Invarianz und die Gruppenspezifität hinsichtlich bestimmter Gruppen, sowie die Auswertbarkeit auf zahlreiche additive Stoffkonstanten und die Anwendbarkeit auch auf Adsorptionschromatographie, Gleichgewichte zwischen Dampf und Flüssigkeit usw. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Whitwell, J. C.* u. *J. H. Wakelin* (Text. Res. Inst., Princeton, N. J., USA.) **Verteilungsmomente und ihre gegenseitige Abhängigkeit. (Text. Res. J. **28**, 929–940, 1958.)

Die verschiedenen Verteilungsmomente (siehe *C. A. Bennett* und *N. L. Franklin*, „Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry", New York, Wiley [1954], S. 77) sind durch verhältnismäßig einfache Beziehungen miteinander verknüpft; sie sind wichtig für die Beurteilung der Verteilung von Mischungen (Fasermischungen) aus den Verteilungen der Bestandteile, ferner die Abhängigkeit der Verteilungen verschiedener Eigenschaften voneinander (Faserlänge, textilmechanische Eigenschaften) oder der Abhängigkeit der gewichtsmäßigen von der zahlenmäßigen Verteilung. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Levy, J. B., J. H. Wakelin, W. J. Kauzmann* u. *J. H. Dillon* (Text. Res. Inst. und Frick Chem. Lab., Princeton, N. J., USA). **Zusammenhang zwischen der Kapazität bei der elektrischen Aufladung von Fasern und der Reibungsarbeit. (Text. Res. J. **27**, 897–911, 1958.)

Messungen von *Hersh* und *Montgomery* (Text. Res. J. **25**, 279, 1955 und **26**, 903, 1956) werden mit einer ähnlichen Apparatur wiederholt und insofern gewisse Abweichungen der Ergebnisse gefunden, als die Reibungsgeschwindigkeit Einfluß auf die Ladungsmenge hat; auch werden stationäre Verhältnisse erst nach einigen tausend Reibungen erreicht. Die Abweichungen von den Ergebnissen von *Hersh* und *Montgomery* dürften mit gewissen Eigenarten der Versuchsanordnung zusammenhängen. Eine empirische Gleichung ist geeignet, die große Mehrzahl der Versuchsergebnisse darzustellen. Die Ausbeute an triboelektrischer Energie (bezogen auf aufgewendete Reibungsenergie) beträgt bei extrem niedriger Luftfeuchtigkeit nur etwa 2% und geht bereits bei 33% rel. Luftfeuchtigkeit (und 30°C) auf einen kleinen Bruchteil dieses Betrages zurück. Die Beseitigung der elektrischen Ladung war in manchen Fällen nur mittels β- und γ-Strahlung, also Strahlung größerer Eindringtiefe möglich, während sonst meist α-Strahlung genügte. Dies bedeutet, daß zuweilen die elektrostatische Ladung nicht nur an der Oberfläche sitzt. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Nawab, M. A.* u. *S. G. Mason* (Dept. of Chem. McGill Univ. Montreal, Canada). **Die Viskosität verdünnter Suspensionen mit Fadenpartikeln. (J. Physic. Chem. **62**, 1248–1253, 1958.)

Die Viskosität von verdünnten Suspensionen stäbchenförmiger Kunstseideteilchen wurde für mehrere Achsenverhältnisse gemessen. Ein Vergleich der gefundenen Viskositätszahlen mit den dafür abgeleiteten Gleichungen ergab nur schlechte Übereinstimmung. Da die Viskositätszahl stark vom mittleren Partikelorientierungsfaktor beeinflußt wird, was wiederum von der dauernden oder vorübergehenden Deformation der Teilchen durch den Geschwindigkeitsgradienten herrührt, könnte Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment erzielt werden, wenn man die Gleichung von *Burger* entsprechend korrigiert.

Die reduzierte Viskosität der Endkonzentration für das Achsenverhältnis unter 113 war unabhängig vom Geschwindigkeitsgradienten, bei Suspensionen mit größerem Achsenverhältnis trat der *Weissenberg*effekt auf, wahrscheinlich verursacht durch elastische Deformation. Die Behandlung der Fasern mit Wasser führte wohl zu einer starken Verbiegung und Kräuselung, denn die Viskositätszahl erhöhte sich beträchtlich.

Für den Zusammenhang zwischen Wechselwirkungskoeffizient und Viskositätszahl wurde eine einfache Exponentialfunktion gefunden.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Miles, H. T.* (Natl. Inst. of Health Bethesda, Md., USA). **Quantitative Infrarotspektren einiger Nukleoside, Nukleotide und Polynukleotide in D_2O. Eine neue Meßmethode der Wechselwirkungsreaktionen zwischen Polynukleotiden. (Biochim. Biophys. Acta **30**, 324–328, 1958.)

In der Arbeit wird untersucht, in welchen tautomeren Formen Nukleotide und Nukleoside in D_2O-Lösungen vorliegen. Aus den Infrarotabsorptionsspektren geht hervor, daß die Uracilgruppen der Nukleotide, Nukleoside und Polynukleotide Ketoform besitzen und die Adeninreste in der Aminoform vorkommen. Durch Messung der integralen Absorptionsintensität für die Natriumsalze der Polyuridyl- und Polyadenylsäure wird ein Überlagerungsspektrum berechnet, das vom Spektrum der Mischung beider Stoffe merklich abweicht. Der Autor führt diese Veränderungen auf Wasserstoffbrückenbindung zwischen den zwei Polynukleotiden zurück.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Raacke, I. D., A. J. Lostroh* u. *C. H. Li* (Hormone Res. Lab. and Dept. of Biochem., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Zonenelektrophorese von Follikelhormonpräparaten aus Schafhypophyse auf Stärke. (Arch. Biochem. Biophys. **77**, 138–146, 1958.)

Follikelhormonpräparate aus Schafhypophyse wurden mittels Zonenelektrophorese auf Stärke untersucht. Dabei fand man, daß die Aktivität des Hormons nicht an die hauptsächliche Proteinkomponente gebunden ist, ferner daß die aktive Komponente, wie auch die Proteinverunreinigungen einen isoelektrischen Punkt bei etwa $p_H = 4{,}6$ besitzen. Durch die elektrophoretische Behandlung konnte eine etwa zehnfache Reinigung des Hormons erreicht werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Scheiffarth, F., H. Götz* u. *H. Warnatz* (Med. Univ.-Klin., Erlangen). **Vergleichende Analysen von Präzipitaten unter Verwendung einer nephelometrischen Untersuchungsmethode der Präzipitat-Stickstoff-Bestimmung nach *Heidelberger-Kendall* sowie verschiedener Gel-Techniken. (Clin. chim. Acta **3**, 535–547, 1958.)

An Material aus zehn Kaninchen, die mit zwei verschiedenen Mischantigenen (Menschenmischserum und Pferdeserum) sensibilisiert worden waren, wurde die Präzipitatmenge als Ausdruck einer Antigen-Antikörperreaktion bei Zugabe von Antigen und Immunserum bestimmt. Dabei wurden zwei Methoden verglichen: die Nephelometrie und die Präzipitat-Stickstoffbestimmungsmethode nach *Heidelberger* und *Kendall*. Es ergab sich bei genauer Einhaltung eines Arbeitsplanes eine gute lineare Abhängigkeit zwischen den beiden Untersuchungsmethoden. Das nephelometrische Verfahren erwies sich dabei der *Heidelberger-Kendall*-Methode nicht überlegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Keller, R.* (New York, USA). **Elektropolare Farbstoffe an der Niere. (Protoplasma **50**, 173–180, 1958.)

Ausgehend von *Kellers* elektrostatischen Färbungsversuchen vor 3 Jahrzehnten in Prag mit *Gicklhorn, F. P. Fischer, Nistler, Spiro* u. a., wird auf den methodischen Fortschritt mit Fluoreszenzlicht eingegangen. So erscheint die Niere gleichermaßen als chemisches Labor und Organ hoher elektrischer Kräfte (Rinde positiv; Mark, Harnleiter und -bläschen mehr negativ) und ihre Arbeit als eine Elektroosmose, bei welcher Mitochondrien eine entscheidende Bedeutung haben.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ullmann, F. D., J. Kleeberg* u. *G. Heimann-Hollaender* (Lab. of Clinical Res., Rothschild-Hadassah-Univ. Hosp., u. The Hebrew Univ.-Hadassah Med. School, Jerusalem, Israel). **Die *Weltmann*-Reaktion und die papierelektrophoretische Analyse der Serumglobuline. (Clin. chim. Acta **3**, 531–534, 1958.)

Die Ergebnisse einer papierelektrophoretischen Analyse an 82 Seren werden mit denen verglichen, die man bei Ausführung der *Weltmann*-Reaktion an den gleichen Präparaten erhielt. Hierbei fand man, daß eine „Verschiebung nach links" mit einer absoluten und einer relativen Zunahme der α- und β-Globulin-Fraktionen verbunden ist, während bei einer „Verschiebung nach rechts" ein absoluter und relativer Zuwachs der γ-Globulin-Fraktion eintritt. Diese Beobachtung wurde durch ein in-vitro-Experiment bestätigt, bei welchem das Serum eines an Agammaglobulinämie leidenden Patienten mit wachsenden Mengen γ-Globulin vermischt wurde, was zu einem fortschreitenden Anstieg in der Anzahl der *Weltmann*-Koagulationsbanden führte. Es erwies sich weiter, daß die *Weltmann*-Reaktion als halbqualitative Bestimmungsmethode für Serumglobulinfraktionen brauchbar ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vratsanos, S. M., M. Bier* u. *F. F. Nord* (Dept. of organ. Chem. and Enzymology, Fordham, New York, N. Y., USA). **Über den Mechanismus der Enzymwirkung. 47. Acetylierung von Trypsin in organischen Lösungsmitteln. (Arch. Biochem. Biophys. **77**, 216–226, 1958.)

Die Reaktionen von Trypsin in Formamid- und Dimethylsulfoxydlösungen wurden untersucht. Bei der Verdünnung dieser organischen Systeme mit wäßrigen Salzlösungen war ein partieller Aktivitätsverlust des Enzyms festzustellen. Dabei war die Restaktivität des Trypsins wesentlich von der Alkalinität des Mediums abhängig. Die Bedingungen wurden aufgefunden, unter denen eine weitgehende Regenerierung der Enzymaktivität erreicht werden kann. In den beiden verwendeten organischen Lösungsmitteln erwies sich Essigsäureanhydrid als starker Inhibitor und zeigte somit ein wesentlich anderes Verhalten gegenüber Trypsin als in wäßrigen Lösungen. Wahrscheinlich spielen Formamid und Dimethylsulfoxyd bei der bereits erwähnten Aktivierung bei hohen p_H-Werten eine ähnliche Rolle wie Harnstoff, Alkohol, Aceton und andere organische Zusätze, die sämtlich als Denaturierungsmittel für Proteine wirken können, wenn sie in genügender Konzentration vorliegen. Es wird darauf hingewiesen, daß die Durchführung von Enzym- und Proteinreaktionen in organischen Lösungsmitteln die Möglichkeiten zur Aufklärung der vorliegenden Reaktionsmechanismen wesentlich erweitern.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schwarze, P.* und *R. Hoffschmidt* (Max-Planck-Inst. f. Züchtungsforsch., Erwin Baur-Inst., Köln-Vogelsang). **Untersuchungen über das Cumarin des Steinklees und Methoden zur Trennung des freien und „gebundenen" Cumarins. (Naturwiss. **45**, 518–519, 1958.)

Papierchromatische Trennung des Cumarin von einer solches abspaltenden Verbindung gelingt mit *Partridge*gemisch und Butanol/30% Essigsäure/Wasser 4:1:5 und Besprühen mit Natronlauge; elektrophoretische Trennung durch Pyridin/Essigsäurepuffer p_H 6,5.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wohlfahrt-Bottermann, K. E.* (Zentral-Labor. f. angew. Übermikroskopie, Zool. Inst. d. Univ. Bonn). **Feinstrukturveränderungen des Cytoplasmas und der Mitochondrien von Paramecium nach Einwirkung letaler Temperaturen und Röntgendosen. (Protoplasma **50**, 82–92, 1958).

Die elektronenmikroskopisch erfaßten prämortalen Strukturänderungen betreffen zunehmende Homogenisierung, schlechte Bindung der Kontrastmittel, irreversible Gelbildung, bei Strahlenbeschädigung Bläschenreihen gequollener Mitochondrien, bei Wärmeschädigung aufgelockerte Innenstruktur.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Kinzel, H. (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien). **Metachromatische Eigenschaften basischer Vitalfarbstoffe. Eine Studie zum cytochemischen Aspekt der Vitalfärbung.** (Protoplasma **50**, 1–50, 1958.)

Positive Metachromasie, welche nach *Lison* u. Mitarb. (Quart. J. Microsc. Sci. **91**, 309, 1950) unterschieden wird, kann mit Neutralrot, Brillantcresyl-, Methylen- und Nilblau oder durch Zusatz chromotroper Stoffe (meist anionischer Kolloide) erzielt werden. Die Versuche ergeben Zustimmung zur Assoziationstheorie (durch Aneinanderlagerung der Farbstoffionen zu größeren Komplexen veränderte Absorptionsbanden). Ohne besondere optische Hilfsmittel läßt sich Metachromasie von Farbänderung der Farbbase durch die rote Fluoreszenzfärbung mit Acridinorange erkennen. Bei leeren Zellsäften und wohl auch inkrustierten Zellwänden beruht die Erscheinung auf örtlicher Konzentrationserhöhung, wobei in Gallerthüllen von Algen Kohlenhydrate mit verschiedenen sauren Atomgruppen wirksam sind. Bei *negativer* Metachromasie kann sich Brillantcresyl außer mit Nukleinsäuren auch mit Stoffen phenolischer und Ketogruppen zu einer Molekelverbindung vereinen; bei vollen Zellsäften dürften außer jenen Gruppen vorkommende Catechingerbstoffe und Flavonderivate wirksam werden. Positive Metachromasie wird als Assoziation adsorbierter Farbstoffe an die in Ketten geordneten Phosphorgruppen, negative als an Ketogruppen der Purin- und Pyrimidinbasen anzusehende Molekelverbindung gedeutet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Freytag, K. (Treysa). **Quellende Schleimzellen der Samenepidermis von Sinapis alba im polarisierten Licht.** (Protoplasma **50**, 166–172, 1958.)

Anwendung polarisierten Lichtes und gewisse Färbungsversuche führen zu Vorstellungen über die Lage der „Kristallite" in Begrenzung und Lumen der Zellen und über die Leptonik des Schleims nach Verlassen der Umhüllung.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Jaffe, L. F. (Scripps Inst. of Oceanography, La Jolla, Calif., USA). **Tropistische Antwort von Fucaceen-Zygoten auf polarisiertes Licht.** (Expt. Cell. Res. **15**, 282–299, 1958.)

Unabhängig von *Bünning* (Ber. D. bot. Ges. **71**, 304, 1958), der ähnliche Befunde für die Keimungsrichtung von Pilz-, Moos- und Farnsporen beschreibt, wird ein tropistisch gerichteter Wachstumseffekt für Zygoten von Fucus und Pelvetia durch wechselnde Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes gezeigt und mit Absorption durch Molekeln eines Lichtrezeptors gedeutet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Kaho, H. (Staats-Inst. f. allg. Bot., Hamburg). **Über die Beeinflussung der Hitzekoagulation des Pflanzenkörpers durch Rhodanide von Neutralsalzen, in Verbindung mit organischen Stoffen I.** (Protoplasma **50**, 149–165, 1958.)

In Fortsetzung von Versuchen der Förderung der Hitzekoagulation des Plasmas durch Neutralsalze (infolge deren unterschiedlicher Permeabilität) wird an blattunterseitgen Flächenschnitten (Zebrina pendula) unter sorgfältigster Berücksichtigung der Fehlerquellen die Herabsetzung der Koagulationstemperatur des Plasmas im Vergleich zu jener in Wasser durch Anwendung von Rhodaniden des K, Na, NH_4, Ca und wiederum die Erhöhung der Koagulationstemperatur bei Zusatz von Zuckern und Alkoholen bestimmt; im letzteren Falle sind Verbindungen mit 6 OH-Gruppen wirksamer als jene mit 4. Die Wirkung wird mit Dehydratisierung und Verdichtung der Grenzkolloide des Plasmas gedeutet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Stadelmann, E. (Bot. Inst. d. Univ. Freiburg/Schweiz und Lab. de Biol. saharienne, Beni-Ounif, Algerien). **Zur Permeabilität der Epidermiszellen von Carduncellus eriocephalus.** (Protoplasma **50**, 51–81, 1958.)

Dauerbeobachtungen der Deplasmolyse der zylindrischen Epidermiszellen der Composite werden in spezieller Durchströmungskammer plasmometrisch vermessen und die Linearität der Zeitproportionalität der Rückdehnung erneut gezeigt. Berechnungen betreffen die Rückdehnungsgrade aus deren Richtungskonstanten und dem Achsenabschnitt, sowie die Permeationskonstanten für Harnstoff und Glyzerin, die zu $3{,}34 \pm 1{,}11 \cdot 10^{-8}$ bzw. $7{,}27 \pm 6{,}90 \cdot 10^{-8}$ dyn/cm² gefunden werden (wesentlich geringer streuen die osmotischen Werte), und den isotonischen Koeffizienten (Mittelwert Harnstoff/Glucose 0,88). Als Störung der Rückdehnungsgeschwindigkeit tritt ein Knickpunkt der Geraden auf. Der Effekt des Wechsels des Plasmolytikums macht sich bei Übergang Glucose-Harnstoff und umgekehrt fast stets bemerkbar.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

*Hecht, L. I., P. C. Zamecnik, H. L. Stephenson u. J. F. Scott (J. C. Warren Labs., Collis P. Huntington Memor. Hosp., Harvard Univ., Boston, Mass. USA). **Nuklosid-Triphosphate als Vorläufer von Ribonukleinsäure-Endgruppen in Säugetierzellen.** (J. Biol. Chem. **233**, 954–963, 1958.)

Bei Untersuchungen über den Aminosäureeinbau in Ribonukleinsäure und Proteine in einem zellfreien System aus Rattenleber bzw. Mäuseascitescarcinom wurde die Möglichkeit erwogen, daß Nukleotide in einer speziellen Art und Weise in Ribonukleinsäuren der löslichen Zellfraktion eingebaut werden. Die nun von den Autoren durchgeführten Untersuchungen ergaben, daß Nukleosidtriphosphat als Vorläufer der Einlagerung von Nukleosidmonophosphat in Ribonukleinsäure in vitro dienen kann. Freie Ribonukleinsäure kann als Akzeptor für Cytosin- und Adenosin-5′-nukleotide in Frage kommen. Gleiche Mengen an mikrosomaler bzw. nuklearer Ribonukleinsäure sind dazu nicht in der Lage.

Eine unsubstituierte 3′- oder auch 2′-Oxydgruppe des enständigen Nukleosidrestes der Ribonukleinsäure scheint Pyrophosphat von Nukleosidtriphosphat verdrängen zu können. Dabei kommt es zur Bildung einer 3′- oder auch 2′-Phosphat-diesterbindung. Diese Reaktion ist reversibel.

W. Stamm (Basel)

*Reese, E. T. u. M. Mandels (Pioneering Res. Div., Quartermaster Res. and Engineering Center, Natick, Mass. USA). **Enzymatisch aktive Verteilungschromatographie-Säulen.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4625–4627, 1958.)

Enzyme können an einer Zweiphasen-Chromatographiesäule ihre Aktivität behalten. Dies soll sogar für einen Großteil der Enzyme gelten, vielleicht auch für andere Katalysatoren. Die Tatsache, daß die Enzyme wieder leicht mit Wasser von der Säule zu eluieren sind beweist, daß die Enzyme nicht an den inerten Säulenkörper adsorbiert sind,

sondern frei in der wäßrigen Phase existieren. Eines der Hauptprobleme für ein solches Verfahren ist das Auffinden eines geeigneten Lösungsmittelpaares. In ihm soll einmal das Enzym in der wäßrigen Phase verbleiben und zum anderen sich aber die Reaktionsprodukte gut zwischen beiden Phasen verteilen. Vorversuche mit der Gegenstromverteilung können dazu sehr wertvoll sein.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, bei der an einer Verteilungschromatographiesäule die Enzymaktivität erhalten bleibt. Sie wird an der Reaktion von β-Glucosidase auf β-Glucoside wie: Salicin, Cellobiose, Methyl-β-Glucoside, p-Nitrophenyl-ß-Glucoside und Glucose sowie von Invertase auf Saccharose demonstriert. Das Enzym ist dabei in der wäßrigen Phase gelöst, die als stationäre Phase an den hydrophilen, inerten Füllkörper gebunden ist. Das Substrat, das mit der Laufphase zugegeben wird, diffundiert aus der Laufphase in die stationäre Phase. Hier wird das Substrat von dem Enzym abgebaut und die Reaktionsprodukte diffundieren in die Laufphase zurück und werden im weiteren Verlauf der Verteilungschromatographie aufgetrennt.

W. Stamm (Basel)

Wilson, L. G.* u. *R. S. Bandurski* (Dept. of Botany a. Plant Pathol., Michigan State Univers. East Lansing, Mich. USA). **Enzymatische Reaktionen mit Sulfaten, Sulfiten, Selenaten und Molybdaten. (J. Biol. Chem. **233**, 975–981, 1958.)

Adenosintriphosphat ist an der enzymatischen Aktivierung von Sulfaten beteiligt. Den Reaktionsablauf stellt man sich folgendermaßen vor:

I. ATP + SO_4'' ⇄ Adenosin-5-phosphosulfat + Pyrophosphat

II. Adenosin-5-phosphosulfat $\xrightarrow{ATP}$ 3-Phosphoadenosin-5-phosphosulfat.

Reaktion I wird durch das Ferment ATP-sulfurylase und die Reaktion II durch das Ferment Adenosin-5-phosphosulfatkinase katalysiert.

In der vorliegenden Arbeit wird nun ein Verfahren zur Gewinnung der ATP-sulfurylase aus der Hefe beschrieben. Die methodischen Details hierzu entnehme man der Originalarbeit. Fermentreaktionsuntersuchungen ergaben, daß zum Ablauf der Reaktion Mg-Ionen, ATP und Sulfat erforderlich sind. Selenate, Sulfite, Chromate, Molybdate und Wolframate können ebenfalls als Substrat dienen. Allerdings werden stabile Adenylsäureanhydride nur mit den Sulfaten und den Selenaten gebildet. Adenosindiphosphat, Uridindiphosphat, Cytosindiphosphat und Guanidindiphosphat können ATP bei der Reaktion nicht ersetzen. Ob die Nukleotidsulfatanhydride und die Nukleotidselenatanhydride außer bei der Sulfat- bzw. Selenveresterung auch noch eine andere Rolle im Stoffwechsel spielen, ist noch ungewiß. *W. Stamm* (Basel)

Scharf, W.* u. *C. R. Dawson* (Dept. of Chem., Columbia Univers., New York, N. Y., USA). **Die Wirkung von Ascorbinsäure auf die Inaktivierung von Tyrosinase. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4627–4631, 1958.)

Tyrosinase wird während seiner katalytischen Beteiligung an der Oxydation von Catecholen zu o-Benzochinon durch molekularen Sauerstoff nach und nach inaktiviert. Um dies zu verhindern, hat man der Reaktionsmischung Ascorbinsäure als Stabilisator zugesetzt. Man hatte damals in Voruntersuchungen gefunden, daß die Fermentaktivität selbst nicht durch Ascorbinsäure beeinflußt wurde. Deshalb wurde dieser Stoff in solchen Reaktionssystemen weitgehendst angewandt. Später ist aber von einem Autor behauptet worden, daß Ascorbinsäure die Aktivität des Fermentes doch verändert. Deshalb wurde von den Autoren dieses Problem erneut aufgegriffen. Sie kommen dabei zu dem Schluß, daß 1. die Inaktivierung von Tyrosinase in der Reaktionsmischung nicht durch ein Produkt verursacht wird, das durch Ascorbinsäure reduziert werden kann. 2. Es wurde gefunden, daß Ascorbinsäure in den angewandten Konzentrationen keine Aktivierungseffekte auf das Enzym selbst besitzt.

W. Stamm (Basel)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Stigter, D., J. Bosman* u. *R. Ditmarsch* (Koninklijke/Shell-Lab., Amsterdam, Niederlande). **Über Siliciumdioxyd-Aluminiumoxyd-Crackkatalysatoren, (Rec. Trav. chim. **77**, 430–438, 1958.)

Das Adsorptionsverhalten von Aluminiumchlorid an Siliciumdioxyd in wäßriger Suspension wurden mit Hilfe von Mikroelektrophorese und Titration untersucht. In neutralen und alkalischen Suspensionen im p_H-Bereich > 4 bis 5 wurde das Aluminiumhydroxyd an der äußeren Oberfläche der Siliciumdioxydteilchen ausgefällt und konnte im Laufe der Zeit durch die Poren der Partikel in dieselben einwandern. Die Geschwindigkeit dieser Einwanderung ist in alkalischer Lösung am größten. Anscheinend wird ein saurer Aluminium-Siliciumoxyd-Komplex gebildet.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

de Boer, J. H.* (Techn. Hochschule Delft u. Staatsmijnen Limburg, Zentrallab., Geleen, Holland). **Untersuchungen über mikroporöse Salz- und Oxydsysteme. (Angew. Chem. **70**, 383–389, 1958.)

Es werden drei Arten mikroporöser Filme beschrieben: Lamellare Salzfilme, Aluminiumoxyd und Kieselgel. Die Schichtenstruktur der Salzfilme entsteht durch Sublimation, das Porensystem des Aluminiumoxyds bildet sich bei der Dehydratation der Hydroxyde und das des Kieselgels durch Kondensation der Kieselsäure. Oberflächeneigenschaften und Adsorptionsverhalten der Systeme werden untersucht. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Durham, K.* (Res. Dept., Unilever Ltd., Port Sunlight, Cheshire, Großbritannien). **Molekulare Wechselwirkung in Monoschichten von Fettsäuregemischen. (J. Appl. Chem. **8**, 724–728, 1958.)

Für monomolekulare Schichten von Mischungen aus Arachidinsäure und α-Äthyl-Stearinsäure auf Leitfähigkeitswasser und $m/400$-$CaCl_2$-Lösung bei $p_H = 7{,}5$ wurden die Druck/Flächen-Isothermen abgeleitet. Dabei ließ sich auf beiden Substraten stärkere molekulare Wechselwirkung feststellen, da die Mischfilme kondensierter waren als bei einer idealen Mischung der zwei Komponenten zu erwarten wäre. Mischfilme auf $m/400$-$CaCl_2$-Lösung mit mehr als 75% α-Äthylstearinsäureanteil verhalten sich bei sämtlichen Oberflächendrucken als Flüssigkeiten; dies zeigt, daß die Kondensation in den Mischfilmen durch *van der Waals*sche Kräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten bedingt ist und nicht durch solche zu den Calciumionen. Die partiellen molaren Flächen der Komponenten der

Mischfilme auf M/400 $CaCl_2$-Lösung wurden berechnet. Die für Arachidinsäure erhaltenen kleinen Werte bei geringen Molenbrüchen und geringen Oberflächendrucken werden durch starke *van der Waals*-Kräfte erklärt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Muramatsu, M.* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Tokyo Metropolitan Univ., Setagaya-ku, Tokyo, Japan). **Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen Oberflächenfilmen und gelösten Substanzen. I. Potentiometrische Titration wäßriger Farbstofflösungen und Berechnung der Ionisationskonstante des Farbstoffes. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 864–871, 1958.)

Die p_H-Änderung einer wäßrigen Farbstofflösung wurde durch Titration mit Salzsäure oder Natronlauge verfolgt. Unter Verwendung von aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Ausdrükken wurden aus diesen Daten die Ionisationskonstanten für jede einzelne ionisierbare Gruppe in folgenden Farbstoffen berechnet: Chrysoidin, Methylorange, Tropaolin 00 und Aluminon. Die Gültigkeit dieser theoretischen Daten für die Ionisationskonstanten ließ sich durch Vergleich der theoretisch berechneten mit den experimentellen Titrationskurven bestätigen. Es zeigte sich jedoch, daß Kongorot besser als hochmolekularer Elektrolyt zu behandeln ist. Die aus einer auf dieser Voraussetzung basierenden Gleichung errechneten Ionisationskonstanten erklären in diesem Falle das experimentelle Ergebnis besser als wenn Kongorot analog den anderen einfachen Farbstoffen behandelt wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Muramatsu, M.* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Tokyo Metropolitan Univ., Setagaya-ku, Tokyo, Japan). **Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen Oberflächenfilmen und gelösten Substanzen. II. Farbstoffsorption an einem aus Stearinsäure und Bariumstearat gebildeten Film. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 871–877, 1958.)

Die Mengen von an Filmen aus Stearinsäure und Bariumstearat sorbiertem Farbstoff wurden bei verschiedenen p_H-Werten der Farbstofflösungen bestimmt, auf denen die Filme ausgebreitet waren. Dabei fand man, daß in der Regel um so mehr sorbiert wurde, je größer das Molekulargewicht des Farbstoffes war. Für die Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Film können außerdem auch andere Ursachen verantwortlich sein, wie z. B. nichtionogene Attraktion, beispielsweise durch *van der Waals*sche Kräfte, auf die man die Wechselwirkung zwischen den Farbstoffmolkeln untereinander zurückführt, und Aggregatbildung. Solche Wechselwirkung kann begünstigt sein, wenn die Ionenladungen gleichen Vorzeichens auf der Farbstoffmolekel und auf dem Film sinken.

Man fand weiter, daß saure Farbstoffe mit abnehmendem p_H-Wert zunehmend stärker sorbiert werden bis die Farbstoffaggregate so groß geworden sind, daß sie vom Film als Niederschlag abfallen. Der Unterschied im Verhalten der einzelnen sauren Farbstoffe hinsichtlich der Sorption ließ sich durch die Differenz in der Stärke der Abstoßungskraft der Farbstoffionen erklären, die die Anziehung unterdrückt, ebenso wie durch die unterschiedlichen *van der Waals*-Kräfte, deren Größe ziemlich vom Molekulargewicht abhängt.

Im Falle der basischen Farbstoffe muß Ionenattraktion zusätzlich berücksichtigt werden, damit sich ihre Sorption an einem Stearinsäurefilm erklären läßt. Einen Hinweis hierfür bildete der Zusammenhang zwischen dem Ionisationsgrad und der sorbierten Menge von Chrysoidin, ferner die Tatsache, daß ein frischer Film von Bariumstearat weniger Kristallviolett aufnahm, als ein solcher von Stearinsäure.

Für amphotere Farbstoffe wurde ein Sorptionsmaximum in einem p_H-Gebiet festgestellt, das etwa dem isoelektrischen Bereich des Farbstoffes entspricht. Die Ursachen dieser Erscheinung werden diskutiert unter dem Gesichtspunkt, daß eine Änderung im Lösungszustand der Farbstoffe eintritt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Muramatsu, M.* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Tokyo Metropolitan Univ., Setagaya-ku, Tokyo, Japan). **Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen Oberflächenfilmen und gelösten Substanzen. III. Einfluß gelöster Farbstoffe auf Monoschichten von Octadecylamin. (Bull. Chem. Soc. Japan. **31**, 878–882, 1958.)

Die Wechselwirkung zwischen Octadecylamin in Monoschichten und verschiedenen Farbstoffen wurde in wäßrigem Medium bei verschiedenen p_H-Werten verfolgt. Basische Farbstoffe, wie Chrysoidin oder Kristallviolett dehnten die Monoschicht deutlich aus, wenn ein bestimmter p_H-Bereich der Lösung im alkalischen Gebiet eingestellt war. Dies wird auf die Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffmolekeln untereinander und solchen zwischen Farbstoff und Octadecylamin zurückgeführt. Diese sind in der Hauptsache durch Dipolkräfte bedingt, daneben durch *van der Waals*-Attraktion, die wahrscheinlich dann von der ionogen bedingten Abstoßung zurückgedrängt ist, wenn ein anderer p_H-Bereich eingestellt wird. Die zusätzliche Möglichkeit von Ionen-Dipol-Attraktion durch die Restladung der Monoschicht wird im Zusammenhang mit den Ionisationen von Octadecylamin und basischen Farbstoffen diskutiert. Im Gegensatz dazu wurde der Film deutlich gedehnt, wenn er auf einer sauren Lösung eines sauren Farbstoffes ausgebreitet war. Dieses Verhalten führt man auf die Zusammenwirkung von ionogenen, Dipol- und *van der Waals*schen Attraktionskräften zurück. Weiter wird die Möglichkeit der Bildung kolloidaler Aggregate des mit Octadecylamin in Wechselwirkung tretenden Farbstoffes diskutiert, im Zusammenhang mit dem Einfluß des Metallions im Substrat auf die Stearinsäurenmonoschichten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Behringer, R. E.* (International Business Machines Corp., Res. Center, Poughkeepsie, N.Y., USA). **Beiträge zu einer Theorie der Doppel-Bloch-Wände in dünnen Filmen. (J. Appl. Phys. **29**, 1380–1381, 1958.)

In der vorliegenden Arbeit wird die von *J. Kaczér* (J. Appl. Phys. **29**, 569, 1958) vorgeschlagenen Theorie zur Erklärung der in dünnen Filmen von Kobalt-Permalloy beobachteten Doppel-Bloch-Wände revidiert. Für hinreichend dünne Filme wird die Anisotropiekonstante in Abhängigkeit von der Sättigungsmagnetisierung diskutiert. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie erhält das entgegengesetzte Vorzeichen wie von *Kaczér* gefordert wurde. Die Vernachlässigung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie soll bei der quantitativen Erfassung der Doppel-Blochwände als Approximation unzulässig sein und zu erheblichen Fehlern führen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

*Brown, D. J., V. R. Gray u. A. W. Jackson (Natl. Coal Board, Coal Res. Establishment, Stoke Orchard, Glos., Großbritannien). **Die Ausbreitung von Öl auf feuchter Kohle.** (J. Appl. Chem. 8, 752 bis 759, 1958.)

Es wird theoretisch gezeigt, daß die Ausbreitung von Öl auf nasser Kohle von zwei Faktoren abhängt: dem Wasser/Öl/Kohle-Kontaktwinkel und der Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser. Aus diesen Faktoren lassen sich zwei Kriterien für die Ausbreitung ableiten: der „Ausbreitungskoeffizient" und die „Adhäsionsspannung" in Bezug auf die Ausbreitung auf flachen Oberflächen, bzw. das Aufsteigen in Kapillaren. Diese Kriterien wurden aus Messungen mit reinen Ölen, sowie mit verunreinigten Ölen, die verschiedene Anteile an grenzflächenaktiven Substanzen enthielten, mit dem Ziele berechnet, die günstigsten Bedingungen für gute Ausbreitung herauszufinden. In keinem Falle konnte spontanes Ausbreiten festgestellt werden, außerdem wurde die Ausbreitung durch grenzflächenaktive Substanzen und Flotiermittel unterstützt. Die besten Flotiermittel waren allerdings im reinen Zustand die schlechtesten Ausbreiter, schlechte Flotiermittel verdanken ihre Eigenschaft sicher nicht der Adsorption des Reagens innerhalb der Kohle, da die Meßwerte für die Adhäsionsspannung zeigten, daß spontane Ausbreitung in Spalten nicht eintreten kann. Öle breiten sich eher auf polierten Oberflächen aus als auf rauhen, und besser auf hochwertiger als auf minderwertiger Kohle.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Graham, D. (Organic Chemicals Dept., Res. Contribution, Nr. 262, Jackson Lab., E. I. Dupont de Nemours Comp., Inc., Wilmington, Del. USA). **Die Einflüsse kleiner Heterogenitätsgrade des Adsorbens auf die zweidimensionale Kondensation in adsorbierten Monoschichten.** (J. Physic. Chem. 62, 1210–1214, 1958.)

Die zweidimensionale Kondensation in einer adsorbierten Monoschicht rührt von seitlicher Anziehung zwischen den adsorbierten Molekeln her und wird durch die Gleichförmigkeit der Oberfläche des Adsorbens begünstigt. Es wird gezeigt, daß die Wechselwirkung zwischen den Adsorbat-Molekülen und die Homogenität des Adsorbens sich einander ergänzen, d. h. daß ein Adsorbat mit schwacher Wechselwirkung ein gleichförmigeres Adsorbens erfordert, damit zweidimensionale Kondensation eintreten kann, als ein solches, das starke Wechselwirkung zeigt. Bei 90,5°K kondensieren bereits Äthanmonoschichten auf zwei thermisch graphitisierten Rußen, P-33 und Graphon. Tetrachlorkohlenstoff besitzt bei dieser Temperatur noch wesentlich geringere Energie für seitliche Wechselwirkung; es erfährt eine zweidimensionale Kondensierung bei der Adsorption an P-33, doch ist auf dem weniger einheitlichen Graphon kein Anzeichen für den Eintritt solcher Phasenänderung zu beobachten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*Freeman, M. P. (Dept. of Chem., Univ. of Calif., Berkeley, Calif. USA). **Die Natur der *van der Waals*-Wechselwirkung von Gasen und Festkörpern. I. Wechselwirkung zweiter Ordnung.** (J. Physic. Chem. 62, 723–728, 1958.)

Das zuerst von *Halsey* et al. vorgeschlagene Modell für die Hochtemperaturwechselwirkung von Gasen und Oberflächen wird mit gebräuchlicheren Adsorptionstheorien dadurch identifiziert, daß seine thermodynamische Äquivalenz mit der *Gibbs*schen Grenzflächenbedingung aufgezeigt wird. Ein verbessertes Modell für die Gas-Oberflächenwechselwirkungsenergie wird untersucht (Anziehung proportional $1/r^3$, Abstoßung proportional $1/r^9$) und erweist sich als in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Es wird ferner gezeigt, daß eine Folge dieser Übereinstimmung ist, daß diese „high area"-Oberflächen möglicherweise in höherem Maße nahezu homogen sind als allgemein angenommen. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

*Freeman, M. P. (Dept. of Chem., Univ. of Calif., Berkeley, Calif., USA). **Die Natur der *van der Waals*-Wechselwirkung von Gasen und Festkörpern. II. Wechselwirkung dritter Ordnung.** (J. Physic. Chem. 62, 729–732, 1958.)

Es wird der Versuch gemacht, mit den experimentellen Daten für die Wechselwirkung dritter Ordnung zwischen Gasen und Oberflächen (zwei gasförmige Systeme und die Oberfläche) ein Modell in Übereinstimmung zu bringen unter der Annahme der paarweisen Additivität der Potentiale, die sich für die entsprechenden Wechselwirkungen zweiter Ordnung als hinreichend richtig erwiesen haben. Die Rechnung führt zu keinerlei Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem Modell, so daß vermutlich die Potentialfunktion durch einen Term für die Drei-Körper-Wechselwirkung dominiert wird. Das Verhalten der adsorbierten Systeme als starre Kugeln wird diskutiert. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

*Spencer, W. B., C. H. Amberg u. R. A. Beebe (Dept. of Chem., Amherst Coll., Amherst, Mass., USA). **Weitere Untersuchungen der Adsorption an graphitisierter Kohle.** (J. Physic. Chem. 62, 719–723, 1958.)

Adsorptionsisothermen und kalorimetrische Wärmen der Adsorption wurden bei — 79° für Kohlendioxyd und Ammoniak auf den graphitisierten Kohlenstofftypen Spheron (2700°), Sterling FT (2700°) und Sterling MT (3100°) bestimmt. Die Ergebnisse werden mit früheren Daten für diese Adsorbentien verglichen. Die Kohlendioxydadsorption ähnelt der Adsorption von polarem Schwefeldioxyd. Die Ammoniak-Adsorptionsisothermen sind besonders geeignet, die Oberflächen dieser homogenen Adsorbentien zu charakterisieren. Die Adsorptionsentropien wurden für diese Systeme berechnet und werden kurz in ihrer Bedeutung diskutiert. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

*Koutecký, J. (Inst. f. phys. Chem., Tschechoslowakische Akad. der Wiss., Prag). **Ein Beitrag zur „Molecular-Orbital"-Theorie der Chemisorption.** (Trans. Far. Soc. 54, 1038–1052, 1958.)

Auf der Basis der m.o.-Theorie werden allgemeine Theoreme abgeleitet über die Lokalisierung von Elektronen, durch die die bei der Chemisorption auf der Oberfläche eines dreidimensionalen Kristalles auftretenden Bindungen hergestellt werden. Die allgemeinen Beziehungen werden veranschaulicht durch Berechnung der Chemisorption eines Atoms auf einer Kristalloberfläche unter bestimmten vereinfachenden Bedingungen. Die Rechnung zeigt die starke Lokalisierung des Bindungselektrons und damit gleichzeitig den homöopolaren Charakter dieser Bindung. Ferner wird gezeigt, daß unter bestimmten Bedingungen auf der Ober-

fläche von Nichtmetallen chemisorbierte Atome über eine Elektronenwolke, die den Kristall durchdringt, in Wechselwirkung treten. Schließlich weist der Autor auf den Zusammenhang hin, der zwischen der *Eley*schen Regel zur Berechnung der Chemisorptionswärme und dem Ausdruck der m.o.-Methode für die Energie eines Bindungselektrons bei der Chemisorption eines Atoms auf der Oberfläche eines Kristalls besteht. Im Anhang wird die Anwendung der s.c.f.m.o.-Methode (*Hartree*) auf das Problem der Chemisorption skizziert. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Pierce, C., J. Mooi* u. *R. E. Harris* (Univ. of Calif., Riverside, Cal. u. Pomona Coll., Claremont, Cal., USA). **Kapillarkondensation bei der Adsorption durch Pulver. (J. Physic. Chem. **62**, 655–657, 1958.)

Die Immersionswärmen in Benzol wurden für Graphitpulver bestimmt, die vorher mit Benzoldampf gesättigt worden waren. Die Ergebnisse zeigen, daß die Adsorption in höherem Maße der Kapillarkondensation zwischen Partikeln als einer Mehrschichtenkondensation auf freier Oberfläche zugeschrieben werden muß. Die Oberfläche (film area) eines gesättigten Pulvers beträgt etwa 15% der Oberfläche eines trockenen Pulvers. Es werden experimentelle Details des zu den Versuchen benutzten vereinfachten Thermistorkalorimeters beschrieben. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Smith, A. W.* u. *S. Aranoff* (Nat. Carbon Comp. Res. Lab., Parma, O., USA). **Thermodesorption von Gasen an Festkörpern. (J. Physic. Chem. **62**, 684–686, 1958.)

Die Theorie der Desorption von Gasen durch linear ansteigende Temperatur wird entwickelt für die Kinetik erster und zweiter Ordnung sowohl für Desorption in ein konstantes Volumen als auch für Desorption in ein mit einem Vakuum in Verbindung stehendes Volumen.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Strasburger, H.* **Klebadhäsion. (J. Colloid Sci. **13**, 218–231, 1958.)

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der die Untersuchung von „Klebkräften", die Flüssigkeitsfilme bei Geschwindigkeiten von $6 \cdot 10^{-2}$ cm/sec bis 6 cm/sec zerteilen, unter gleichzeitiger elektronischer Registrierung vorgenommen werden kann. Die Ergebnisse von Untersuchungen an Filmen von Ölen und Druckfarben mit Dicken von 5 bis 8 μ und Viskositäten von 1,6 Poise bis 68,3 Poise werden mitgeteilt.

Die bei geringen Trennungsgeschwindigkeiten gefundenen Kräfte stimmen im allgemeinen mit den früheren Ergebnissen *Stefans* überein. Der Übergang von den bei viskoser Strömung auftretenden Kräften zu denen bei plötzlichem Filmabbruch wird quantitativ dargestellt. Letztere bestätigen die Beobachtungen von *Banks* und *Mill*, die die Hohlraumbildung als Funktion der Trennungskräfte ebener, durch eine „Klebflüssigkeit" verbundener Flächen angegeben haben.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Yurzhenko, A. J.* u. *I. I. Maleyev* (Lvov State Franko Univ., Lvov, Rußland). **Adsorption von bestimmten Hochpolymeren an Aktivkohle in verdünnten Lösungen. (J. Polymer Sci. **31**, 301–307, 1958.)

Zur Bestimmung der für eine vollständige Adsorption bestimmter hochmolekularer Substanzen aus Lösungen erforderlichen Zeitdauer wurden Adsorptionsversuche an verschiedenen Aktivkohlen und an Aluminiumoxyd vorgenommen, das einer Hydrophobierung mit Capronsäure unterworfen worden war. Es wurden Proben von Polystyrol, Polyisopren und Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäurealkylestern untersucht. Die Ergebnisse zeigen in allen Fällen, daß die zur vollständigen Entfernung der Substanz aus der Lösung notwendige Zeit dem Quadrat der Viskositätszahl proportional ist. In schlechten Lösungsmitteln ist die Zeitdauer kürzer. Die Größe des Alkoholradikals der Ester hat verschiedenen Einfluß auf die Adsorptionsgeschwindigkeit. Die Adsorption von Polymethacrylat durch hydrophobiertes Aluminiumoxyd ist reversibel.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Tendeloo, H. J. C.* u. *A. Krips* (Lab. of Phys. and Coll., Chem. Agricul. Univ., Wageningen, Niederlande). **Elektrochemische Untersuchungen an Paraffin-Membranen. III. Messung der Aktivität von Ca-Ionen, die in Gelatine und Gummiarabicum gelöst sind. (Rec. Trac. chim. **77**, 406–410, 1958.)

Eine Membran, bestehend aus einer Mischung von reinem Paraffin, Calcium-Oxalat und einem nicht ionogenen Detachiermittel wurde als Elektrode zur Bestimmung von pCa in Lösungen von Gelatine und Gummiarabicum benutzt.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Harris, J. C.* (Monsanto Chem. Comp., Dayton, O., USA). **Einfluß elektrischer Kräfte auf Schmutz und angeschmutztes Material beim Waschen mit oberflächenaktiven Mitteln. Das Zeta-Potential. (Text. Res. J. **28**, 912–928, 1958.)

An Hand der Literatur (42 Lit.-Zitate) wird der Einfluß von Ionen-Art und -Konzentration, der Temperatur, Faserart, Ruß- und Öl-Art auf das elektrokinetische Potential dargestellt und aufgezeigt, inwieweit klare Zusammenhänge mit Sedimentationstendenz, kritischer Mizellkonzentration und erreichbarem Weißgrad (Reinigungseffekt) bestehen. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

d) Heterogene Katalyse

De Boer, J. H.* (Staatsmijnen in Limburg, Geleen, Niederlande). **Heterogene Katalyse und die Stärke der chemosorptiven Bindungen. (Bull. Soc. Chim. Belge **67**, 284–304, 1958.)

Das Verhalten des H-Atoms an verschiedenen Oberflächen läßt sich hinreichend genau durch Gleichungen beschreiben, die auf der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten von *Eyring* basieren. Die Aktivierungsenergien wurden durch die Näherungsausdrücke von *Hirschfelder* bestimmt. Eine ähnliche Behandlung für eine einfache katalytische Reaktion gibt einen Hinweis auf den Reaktionstypus, der sich einstellen kann und führt auf eine Beziehung zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Absorptionsenergie. Die theoretische Behandlung scheint zu zeigen, daß der Reaktionstypus von *Langmuir-Hinshelwood* ein Geschwindigkeitsmaximum ergibt, wenn der Besetzungsgrad der Oberfläche dicht unterhalb 1 liegt. Die Chemosorption kann entweder endotherm oder schwach exotherm verlaufen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Tucker, R. N. u. P. Gibbs (Univ. of Utah, Salt Lake City, Uh. USA). **Über kristalline Unvollkommenheiten von Aluminiumoxyd und deren Auswirkung auf den katalytischen Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd.** (J. Appl. Phys. **29**, 1374–1375, 1958.)

Es wurden Experimente zur Bestimmung der katalytischen Aktivität von Aluminiumoxydkristallen bei dem Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd durchgeführt, die Effekte der Gitterstörung und Verunreinigung des Katalysators verfolgen sollen. Ein Aluminiumoxyd-Katalysator wurde mit 10%igem Wasserstoffsuperoxyd auf 80°C erwärmt und der Zerfall (Sauerstoffentwicklung) beobachtet. Man fand, daß die entstehenden Sauerstoffblasen fast ausschließlich an der Innenseite von gekrümmten Aluminiumoxydkristallen entstehen und zwar besonders dort, wo der Krümmungsradius sehr klein ist. Die Ursache für solche Zentren katalytischer Aktivität sollen Störstellen im Gitter oder Fehlbesetzungen (ionische Verunreinigungen) sein. Besonders wirksame Aluminiumoxydkatalysatoren wurden durch künstliche Verformung der Kristalle und durch Kochen mit Magnesiumnitrat hergestellt, wodurch bis zu $2 \cdot 10^7$ Fehlstellen pro cm^2 entstehen können.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Weiss, H. G. u. I. Shapiro (Res. Lab., Olin Mathieson Chemical Corp., USA). **Gesteigerte Aktivität von Siliciumoxyd-Aluminiumoxydkatalysatoren.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3195–3198, 1958.)

Die Modifikation der aktiven Stellen von Siliciumdioxyd-Aluminiumoxydmischungen durch Diboran ergibt eine bemerkenswerte Aktivitätssteigerung des Katalysators bezüglich der Cyclisierungsreaktion von Acetylen zu Benzol. Untersuchungen mit Isotopen zeigten, daß die Reaktion schnell verläuft, ohne daß Zwischenprodukte an der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden. Die Ergebnisse von verschiedenen Reaktionen an Kieselgel, Aluminiumoxyd und Siliciumdioxyd-Aluminiumoxydgemischen unterstützen die Vorstellung, daß das Aluminiumoxyd in den Siliciumdioxyd-Aluminiumoxydkatalysatoren als *Lewis*-Säure fungiert.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

*Chatterji, A. C. u. H. Bhagwan (Chem. Lab., The Univ., Lucknow, Indien). **Untersuchungen periodischer Niederschlagsbildungen. I. Radiale Periodizität.** (J. Colloid Sci. **13**, 232–236, 1958.)

Bei der Untersuchung der Niederschlagsbildung wurden drei wichtige Beobachtungen gemacht: 1. Radial unterteilte Bilder auf Filtrierpapier, 2. radiale Spalte bei Experimenten in Petrischalen und 3. Bildung radialer Streifung bei PbJ_2-Ringen. Aus diesen Ergebnissen wird das Auftreten von zwei verschiedenen Typen der Periodizität gefolgert: a) Eine Periodizität in der Diffusionsrichtung des Reagens und b) eine Periodizität, die senkrecht zur Diffusionsrichtung liegt. Der erste Typ bringt die radiale Streifung hervor und wird „radiale Periodizität" genannt, der zweite Typ ist für die Ringbildung verantwortlich und heißt „Ringperiodizität". Beide Typen können gleichzeitig auftreten.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Chatterji, A. C. u. H. Bhagwan (Chem. Lab., The Univ., Lucknow, Indien). **Untersuchungen periodischer Niederschlagsbildungen. II. Der Einfluß von Zeitdauer und Entfernung auf periodische Niederschlagsbildungen.** (J. Colloid Sci. **13**, 237–241, 1958.)

Mit Hilfe der „Camera lucida" wurde die periodische Niederschlagsbildung in Petrischalen verfolgt, um den Einfluß von Zeitdauer und Entfernung festzustellen. Es zeigte sich, daß keine Verschiebung der Ringe eintritt. Die radialen Fronten entstehen nacheinander. Rund um das Reagens befindet sich eine kontinuierliche Niederschlagszone. Die Ringe entstehen nicht momentan, sondern innerhalb eines längeren Zeitraumes. Die Bildungszeiten nehmen geometrisch zu, ebenso die Breite der Intervalle zwischen den Ringen. Es wurden Zeit- und Zwischenraumkoeffizienten definiert und für die Systeme PbJ_2 und Ag_2CrO_4 ermittelt. Aus der Bestimmung der vom Reagens durchdrungenen Gesamtfläche und den Ringbildungszeiten wurde die *Morse*sche Gleichung verifiziert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Bell, G. M., U. S. Levine (Dept. of Math., Manchester Coll. of Sci. and Technol., Dept. of Math., Univ. of Manchester, Großbritannien). **Statistische Thermodynamik konzentrierter kolloidaler Lösungen. Teil 3. Einige Anwendungen des allgemeinen Ausdrucks für die Kraft.** (Trans. Far. Soc. **54**, 975–988, 1958.)

Es wird gezeigt, daß bei Anwendung des allgemeinen mathematischen Ausdrucks für die Kraft aus Teil 2 auf die Grenzfläche eines kolloidalen Systems der osmotische Druck resultiert. Die freie Energie der elektrischen Doppelschichten in einem konzentrierten Kolloid mit parallelen Schichten plättchenförmiger Partikel, die durch Integration der Ausdrücke für die Kraft erhalten wird, wird verglichen mit der freien Energie zweier Plättchen mit demselben Raumbedarf, demselben Abstand und der gleichen Oberflächenladung in einem unendlichen Volumen des dispergierenden Mediums. Es wird gezeigt, daß die Differenz der beiden Werte einem Entropieeffekt der Neuordnung der Ionen bei der Bildung der Doppelschichten zuzuschreiben ist.

Die Formel aus Teil 2 wird auf den speziellen Fall zweier benachbarter Partikel in einer verdünnten Lösung angewandt und der Grad der Deformation der Partikel abgeschätzt. Die Autoren zeigen, daß diese Partikel beträchtlich in Richtung ihrer Zentrumsverbindungslinien elongiert werden können, wenn die elektrische Abstoßung genügend klein ist. Der Beitrag der Deformation zur Wechselwirkungsenergie der beiden Partikel ist negativ und in der Größenordnung der Wechselwirkungsenergie zweier starrer Partikel.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

*Matijević, E. und R. H. Ottewill (Dept. of Colloid Science, Univ. of Cambridge, Großbritannien). **Die Bildung von Silberhalogenidsolen in Anwesenheit von kationischen oberflächenaktiven Stoffen.** (J. Colloid Sci. **13**, 242–256, 1958.)

Es wurden Sole von AgCl, AgBr und AgJ bei Anwesenheit kationaktiver Stoffe, nämlich Dodecylpyridiniumchlorid, -bromid, -jodid (DPyC, DpyB, DpyJ), Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) und Dodecylchinoliniumbromid (DQuB), gebildet. Der Verlauf der Bildung wurde durch Messung der Trübung in Abhängigkeit von

der Zeit nach dem Zusammenmischen der Komponenten verfolgt. Dabei treten in vielen Fällen S-förmige Kurven auf. In allen Fällen rufen die kationaktiven Stoffe bei gewissen Konzentrationen eine sensibilisierte Koagulation hervor. In einem $5 \cdot 10^{-4}$ m AgBr-Sol zeigen sich in Abhängigkeit von der Konzentration an DPyB vier scharf ausgeprägte Maxima der Koagulation. Die kritische Koagulationskonzentration liegt bei etwa 10^{-5} m DPyB. Eines der vier Maxima verschwindet bei Verminderung der Solkonzentration. Wird in dem System Br durch J ersetzt, so ändert sich nichts wesentliches; bei Ersatz durch Cl tritt jedoch nur ein einziger breiter Koagulationsbereich auf. DTAB verhält sich beim AgBr-Sol ganz ähnlich wie DPyB. Mit DQuB wird jedoch nur ein einziges Koagulationsmaximum beobachtet. Die kritische Koagulationskonzentration sinkt in der Reihenfolge DTAB-DPyB-DQuB. Dies ist zugleich auch die Reihenfolge zunehmender Größe der kationischen Endgruppe.

Die elektrophoretische Beweglichkeit des AgJ-Soles zeigt in Abhängigkeit von der DPyJ-Konzentration mehrere Maxima und Minima. Die Konzentration, bei welcher die Umladung von negativ nach positiv erfolgt, entspricht dem ersten Koagulationsmaximum. Zwei Minima, bei denen die Ladung auf annähernd null absinkt, entsprechen zwei weiteren Koagulationsmaxima. Ein weiteres Minimum, bei dem noch eine positive Ladung übrigbleibt, tritt gerade bei derselben Konzentration auf, wo das bei Verdünnung des Sols verschwindende Koagulationsmaximum zu beobachten ist. Eine elektronenmikroskopische Untersuchung ergab, daß die Größe der Solpartikel mit steigender Konzentration das kationaktiven Stoffes abnimmt.

Der erwähnte S-förmige Verlauf der Trübungszeitkurven wird damit erklärt, daß die Adsorption der langkettigen Kationen an den Solpartikeln erst beginnt, wenn eine bestimmte Mindestteilchengröße erreicht ist. Die Maxima und Minima der Koagulation in Abhängigkeit von der Konzentration des kationaktiven Stoffes werden darauf zurückgeführt, daß nacheinander zwei Adsorptionsschichten gebildet werden, von denen die erste ihre Kohlenwasserstoffketten, die zweite ihre ionisierten Endgruppen nach außen gerichtet hat. Zur Erklärung des Auftretens mehrerer Maxima und Minima muß zusätzlich noch eine Konkurrenz zwischen der Geschwindigkeit der Teilchenbildung und der Adsorptionsgeschwindigkeit angenommen werden.

H. Lange (Düsseldorf)

b) Emulsionen

Scott, P. H.* u. *S. W. Churchill* (Dept. of Chem. and Metallurg. Engg., Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich., USA). **Lichtdurchtritt durch vielfach streuende Dispersionen von Latex mit teilweise reflektierender Begrenzung. (J. Physic. Chem. **62**, 1300–1302, 1958.)

Der Lichtdurchtritt durch eine vielfach streuende Dispersion mit teilweise reflektierender Begrenzungsfläche wurde experimentell untersucht. Es handelte sich bei der Dispersion um eine Suspension von 0.814 μ großen kugelförmigen Partikeln von Polystyrollatex in wäßriger Lösung mit einem Glycolgehalt von 54,6%. Diese Dispersion wurde von oben durch eine zur Vermeidung von optischer Diskontinuität an der Grenzfläche der Dispersion eingetauchte Neonglühlampe beleuchtet und wurde nach unten durch austauschbare Oberflächen begrenzt, die Albedos von 6,70 und 90% zeigten. Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 427 mμ in der Glycollösung durchgeführt. Bei dieser Wellenlänge absorbieren die Latexteilchen nicht und besitzen einen Brechungsindex von 1,157 gegenüber der Glycollösung. Man fand, daß der Einfluß des Reflexionsvermögens auf die Transmission ziemlich unabhängig vom Einfallswinkel ist, aber mit der optischen Dichte der Dispersion deutlich ansteigt. Die Ergebnisse stimmen ziemlich gut mit den theoretischen Überlegungen von *Chu, Clark* u. *Churchill* überein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Singleton, W. S., J. L. White, R. R. Benerito* u. *K. T. Talluto* (Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Die Wirkung von Polyoxyäthylen und des Alkylgehaltes von Emulgiermittel auf die Stabilität bei Sterilisationen. (J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 265–270, 1958.)

Für die Stabilisierung einer Emulsion werden die notwendigen Eigenschaften eines Emulgators beschrieben. Das Gewichtsprozentsminimum der lipophilen Gruppen dieses Emulgators liegt bei 0,29%. Das Gewichtsprozentsminimum der hydrophilen Gruppen wird von den Autoren mit 0,57% angegeben. Die Polyoxyäthylengruppen des Emulgators sollen mindestens 70% seines Molgewichtes betragen. Das Verhältnis der lipophilen zu den hydrophilen Gruppen soll etwa 0,5 sein. Um hitzestabile Emulsionen von Baumwollsamenöl herstellen zu können, sind Alkylgruppen mit einer Kettenlänge von mehr als 12 C-Atomen im Emulgiermittel nötig. Die Beständigkeit der Emulsion gegenüber mechanischer Schockwirkung wird erreicht, wenn das Verhältnis lipophiler zu hydrophilen Gruppen gleich oder größer als 1 ist.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Gillespie, T.* (Physic. Res. Lab., The Dow Chem. Comp., Midland, Mich., USA). **Faktoren, die die Gleichförmigkeit der Tröpfchen in durch begrenzte Verschmelzung cremeartig gewordenen Emulsionen beeinflussen. (J. Physic. Chem. **62** 1303–1306, 1958.)

Es wird eine neue Theorie vorgelegt, die die relative Gleichförmigkeit der Tröpfchen erklären soll, die auftritt bei der Emulgierung von Öl in Wasser, das bestimmte Substanzen in feiner Verteilung und geeignete Promotoren enthält. Nach dieser Deutung bestimmt die Art, nach der die festen Teilchen zwischen den Tröpfchen in der gerührten Emulsion verteilt sind, die Größenverteilung der schließlich gebildeten Tropfen in der cremeartigen Emulsion. So sollen die Endtröpfchen gleichförmig sein, wenn die Anzahl der von jedem einzelnen Tropfen gesammelten Partikel gleich ist $4\,\pi\,(C_s/\bar{R})\,r^3$. Hierin bedeuten C_s die Konzentration der Teilchen auf der zur Ausbildung einer kompletten Schicht notwendigen Oberfläche, $\bar{R}$ den Radius der Endtröpfchen und r den Radius eines Einzeltröpfchens in der gerührten Emulsion. Es wird gezeigt, daß sich diese Verteilung beim Wachsen der Teilchen durch turbulentes Vermischen unter idealen Bedingungen erwarten läßt. Hat sie sich einmal eingestellt, so läßt sie sich durch Verlängerung der Mischprozedur auch nicht mehr ändern. Als Ursache für die Trübung der wäßrigen Phase, die sich unterhalb der cremeartigen Emulsion ausbildet, die unter Beachtung bestimmter Rührvorschriften und Anwendung verschiedener Mengen geeigneter Promoteren her-

gestellt wurde, konnten freie Teilchen und sehr kleine, durch eine komplette Teilchenschicht stabilisierte Tröpfchen festgestellt werden. Hieraus erheben sich ernstliche Zweifel an der Richtigkeit von *Wileys* Erklärung für die Tropfengleichheit, die sich auf die Erweiterung der Gleichung von *Gibbs* u. *Kelvin* für die Entweichungstendenz von Teilchen der Größenordnung von Mikronen stützt und die Gleichförmigkeit auf die Instabilität kleiner Tropfen zurückführt, da solche kaum durch Teilchen geschützt sind. Kontaktwinkel- und elektrophoretische Messungen und eine Untersuchung der Stabilität von einzelnen an einer Grenzfläche Öl/Wasser eingeführten Öltröpfchen zeigten (a), daß man dann die gleichförmigsten Tröpfchen erhält, wenn die Einflüsse der elektrischen Doppelschicht am geringsten sind und das Gleichgewicht zwischen Hydrophilität und Lyophilität derartig ist, daß die an den Tröpfchen festhaftenden Teilchen wenigstens jeweils zur Hälfte in die wäßrige Phase eintauchen und (b) daß kleine Tröpfchen weniger stabil sind als große, wenn die elektrischen Effekte gering sind. Minimale Effekte der elektrischen Doppelschicht und gutes Anhaften der Teilchen sind zwei der notwendigen Idealbedingungen, wenn das Wachsen durch turbulentes Vermischen zu einer für die Ausbildung von Gleichförmigkeit der Tröpfchen notwendigen Partikelverteilung führen soll. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

de Vries, A. J.* (Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, Antony, Frankreich). **Über die Beständigkeit von Schäumen. Teil IV: Die Kinetik und Aktivierungsenergie des Bruchvorganges an Filmen. (Rec. Trav. chim. **77**, 383–399, 1958.)

Kinematographische Aufnahmen hoher Geschwindigkeit von zusammenbrechenden Lamellen einer wäßrigen TEE-POL-Lösung zeigten, daß der spontane Bruch immer am dünnsten Teil der Lamelle stattfindet. Die Geschwindigkeit der Ausbreitung des Bruches ist von der Dicke der Lamelle abhängig. Es wurde die Geschwindigkeit des Filmbruches in schaumigen, wäßrigen Lösungen von Ammoniumoleatlösungen bestimmt. Mit Hilfe eines geometrischen Modells wurde die Aktivierungsenergie berechnet, die den Anfangsprozeß des Zerreißvorganges bestimmt. Die Aktivierungsenergie ist proportional dem Quadrat der Filmdicke und ihr Wert wird durch Wechselwirkungen zwischen elektrischen Doppelschichten wenig beeinflußt. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Parker, R. A.* und *S. P. Wasik* (National Bureau of Standards, Washington, D. C., USA). **Über den Elektroviskositätseffekt in verdünnten wäßrigen Lösungen von ionogenen Waschmitteln. (J. Physic. Chem. **62**, 967–969, 1958.)

Bei Paraffinkettensalzen, für deren Mizellen die elektrophoretische Beweglichkeit und die Größe bekannt ist, kann der Elektroviskositätseffekt nach der Theorie von *Booth* (Proc. Roy. Soc. A **203**, 514, 533, 1950) berechnet werden. Für mizellare Lösungen von Natriumdodecylsulfat, Dodecylaminhydrochlorid und Dodecyltrimethylammoniumchlorid wurden die so erhaltenen Werte mit gemessenen Viskositäten verglichen, wobei sich eine gute Übereinstimmung ergab. Hingegen erhält man mit den Gleichungen von *v. Smoluchowski*, von *Krasny-Ergen* sowie von *Finkelstein* und *Cursin* viel zu hohe Werte. Das dürfte damit zusammenhängen, daß diese drei Gleichungen unter der Voraussetzung abgeleitet sind, daß der Teilchenradius a sehr viel größer als die Dicke der Doppelschicht $1/\varkappa$ ist, während bei den hier betrachteten Mizellen durchweg $\varkappa a$ kleiner als 10 ist.

H. Lange (Düsseldorf)

Vold, R. D.* und *N. H. Sivaramakrishnan* (Dept. of Chem., Univ. of Southern California, Los Angeles 7, Cal., USA). **Die Ursache des Maximums in den Adsorptionsisothermen von Assoziationskolloiden. (J. Physic. Chem. **62**, 984–989, 1958.)

Die Adsorptionsisothermen von Natriumdodecylsulfat (NaDS) aus wäßrigen Lösungen an zwei verschiedenen Sorten Ruß, die sich im wesentlichen durch ihren Aschengehalt unterschieden, wurden bei 25 °C gemessen. Die Isothermen zeigen einen normalen Anstieg bis zur kritischen Mizellbildungskonzentration c_k. Darauf folgt zunächst ein weiterer sehr steiler Anstieg, der über ein verhältnismäßig scharfes Maximum in einen abfallenden Kurventeil übergeht. Unter der Annahme, daß der von der Asche (im wesentlichen CaO) besetzte Bruchteil der Oberfläche dem Aschengehalt des Rußes proportional ist, konnte die Adsorption an beiden Rußsorten rechnerisch auf die Adsorption an dem polaren, CaO-bedeckten Anteil und an dem unpolaren Kohlenstoffanteil der Gesamtoberfläche aufgeteilt werden. Die Isothermen für die Adsorption am Kohlenstoff fallen dann für beide Rußsorten zusammen.

Die Adsorption erfolgt bevorzugt an dem polaren Teil der Oberfläche unter Bildung einer bimolekularen Schicht, wobei die erste Schicht mit der hydrophoben Gruppe, die zweite mit der hydrophilen Gruppe nach außen orientiert ist. Die Adsorption an der Kohlenstoffoberfläche entspricht bis c_k einer *Langmuir*-Isotherme mit einem Platzbedarf von 37,9 Å² pro Molekül. Der weitere Anstieg von c_k bis zum Maximum ist im wesentlichen durch die Adsorption von Mizellen bedingt. Es wird angenommen, daß bei weiterer Erhöhung der Konzentration und somit der Ionenstärke die Dicke der elektrischen Doppelschicht soweit abnimmt, daß die *van der Waals*sche Attraktion zwischen den Paraffinketten die elektrische Abstoßung zwischen den ionisierten Kopfenden überwiegt, und daß sich daher Oberflächenmizellen bilden. Der Abfall der Adsorptionsisotherme nach Überschreiten des Maximums wird darauf zurückgeführt, daß diese Oberflächenmizellen durch Stöße der Mizellen aus der Lösung verhältnismäßig leicht desorbiert werden. *H. Lange* (Düsseldorf)

Götz, K. G.* und *K. Heckmann* (Max-Planck-Inst. für Physikal. Chemie, Göttingen). **Die Gestalt von Seifenmizellen und anderen Polyionen, ermittelt aus der Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit. (J. Colloid Sci. **13**, 266–272, 1958.)

Wenn auf anisodimensionale elektrisch geladene Teilchen, z. B. Polyionen, eine orientierende Kraft ausgeübt wird, ist der Beitrag der Teilchen zur Leitfähigkeit richtungsabhängig. Wird die Orientierung durch ein Strömungsgefälle hervorgerufen, so kann aus dem Vorzeichen der dadurch bedingten Leitfähigkeitsanisotropie in der Richtung senkrecht zur Strömungsebene entschieden werden, ob die Teilchen stäbchen- oder plättchenförmig sind.

Weiter kann aus dem Verlauf der Leitfähigkeitsanisotropie als Funktion des Strömungsgefälles eine scheinbare Teilchengröße berechnet werden, welche allerdings die wirkliche Größe der Teilchen wegen ihrer Wechselwirkung im allgemeinen übersteigt. Die Theorie wurde an Lösungen eines Polyphosphats (Stäbchenmodell) und eines Graphitsäuresols (Plättchenmodell) geprüft und bestätigt. Das Strömungsgefälle wurde dabei in einer *Couette*-Apparatur erzeugt. Messungen an Lösungen von Cetyltrimethylammoniumbromid von 12 bis 22 Gew.-% und Natriumoleat von 10 bis 28 Gew.-% ergaben, daß die Mizellen bei diesen Stoffen stäbchenförmig, strömungsstabil und geradegestreckt sind. *H. Lange* (Düsseldorf)

Riegelman, S., N. A. Allowala, M. K. Hrenoff* und *L. A. Strait* (Univ. of California Medical Center, School of Pharmacy, San Francisco, USA). **Das Ultraviolett-Absorptionsspektrum als Kriterium für den Solubilisationstyp. (J. Colloid Sci. **13**, 208 bis 217, 1958.)

Die UV-Absorptionsspektren von organischen Verbindungen, die in mizellaren wäßrigen Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe solubilisert waren, wurden mit den Spektren derselben Verbindungen in reinem Wasser und in einem unpolaren organischen Lösungsmittel verglichen. Hieraus können Schlüsse darüber gezogen werden, an welchen Plätzen der Mizellen die Solubilisation erfolgt. Beispielsweise wird Äthylbenzol im Kern der Mizelle solubilisiert, Naphthalin und o-Nitroanilin in der Palisadenschicht, letzteres jedoch so, daß dessen polare Gruppe Berührung mit dem umgebenden Wasser hat. Bei Dimethylphthalat erfolgt eine Solubilisation durch Adsorption an der Außenseite der Mizellen. *H. Lange* (Düsseldorf)

Weil, J. K., R. G. Bistline* jr. und *A. J. Stirton* (Eastern Regional Res. Lab., Philadelphia 18, Pa., USA). **Die kritische Mizellbildungskonzentration von Ätheralkoholsulfaten $R(OC_2H_4)_iOSO_3Na$. (J. Physic. Chem. **62**, 1083–1085, 1958.)

An acht Verbindungen der allgemeinen Formel $R(OC_2H_4)_i\,OSO_3Na$, und zwar an den Gliedern mit $R = C_{16}H_{33}$ und mit $R = C_{18}H_{37}$ und mit $n = 1$ bis 4 wurden die kritischen Mizellbildungskonzentrationen c_k aus der Konzentrationsabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der Oberflächenspannung sowie nach der Farbstoffmethode bestimmt. Außerdem wurden die *Krafft*-Temperaturen für 1%ige Lösungen ermittelt. Bei gegebenem R wird c_k mit steigendem i kleiner; außerdem nimmt die *Krafft*-Temperatur ab. Die Änderungen werden auf den mit größer werdendem i zunehmenden nichtionogenen Charakter, auf die anwachsende Länge des gesamten Kettenmoleküls und die ansteigende Hydrophilität zurückgeführt.
H. Lange (Düsseldorf)

e) Gele

Arakawa, K.* (Dept. of Chem., Fac. of Engg., Shizuoka Univ., Oiwake, Hamamatsu, Japan). **Nachlassen der Spannung in nichtelektrolytischen thermo-reversiblen Gelen. Konzentrationsabhängigkeit der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten. Gele aus Polyvinylalkohol-Glycerin-Wasser. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 842–845, 1958.)

An einem Gelsystem aus Polyvinylalkohol-Glycerin-Wasser als Beispiel für ein nichtelektrolytisches thermoreversibles Gel wurden Entspannungsversuche mittels eines Kettenwaagen-Relaxometers durchgeführt. Der Polyvinylalkoholgehalt der verwendeten Gele war 8,3%, 9,9% und 12,1%. Die Temperatur der Proben wurde im Intervall zwischen 2° und 75° variiert. Für das Zeitintervall 10^{-4} bis ungefähr 10^5 Stunden wurde für jede der drei Konzentrationen die Relaxationskurven bei 25° aufgenommen, wobei das Zeit-Temperatur-Überlagerungsprinzip zur Anwendung kam. Nach dem Näherungsverfahren von *Alfrey* wurden die Relaxationsspektren berechnet. Folgende Ergebnisse wurden erzielt: 1. die Relaxationskurven zeigen eine ziemlich komplizierte Konzentrationsabhängigkeit; 2. die scheinbare Aktivierungsenergie beträgt etwa 60 kcal pro Mol, sie blieb im untersuchten Temperatur- und Konzentrationsintervall nahezu konstant; 3. die Theorie von *M. L. Williams R. F. Landel* u. *J. D. Ferry* (J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3701, 1955) konnte bestätigt werden; 4. die Verschiebung des Relaxationsspektrums mit der Konzentration ist nicht gleichförmig im Bereiche des Kastenmodells. In diesem Gebiete verschiebt sich sein Maximum mit steigender Konzentration nach oben und zu längeren Zeiten hin.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bale, H. D.* u. *P. W. Schmidt* (Physics Dept. Univ. of Missouri, Columbia, Mo., USA). **Röntgenkleinwinkelstreuung von Aluminiumhydroxydgel. (J. Physic. Chem. **62**, 1179–1183, 1958.)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung einer Reihe von unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Aluminiumhydroxydgelen wurde untersucht. Die Ergebnisse lassen vermuten, daß die zunächst gebildeten, wahrscheinlich amorphen Teilchen bei der Alterung an Größe verlieren und kristallisieren. Es ergaben sich einige Hinweise, die plattenartige Gestalt für die Teilchen vermuten lassen. Der Einfluß der elektrischen Ladung der adsorbierten Anionen auf die Alterungsgeschwindigkeit, wie er sich aus den Ergebnissen der Röntgenkleinwinkelstreuung ergibt, stimmt überein mit der Theorie von *Bentur* u. *Marboe*.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rothhardt, L.* (Physik. Inst. Univ. Jena). **Ultraschalluntersuchungen zur Frage der Struktur des Kieselgels und seiner Vorstufen. (Naturwiss. **45**, 486–487, 1958.)

Aus Impulsechomessungen bei 8 MHz und mit Zweiquarzinterferometer bei 800 kHz bestimmten Ultraschallgeschwindigkeiten verschieden reicher SiO_2-Ansätze wird gefolgert, daß die bei Hydrolyse entstehenden Primärteilchen unter 10 μ groß sein müssen und die Verfestigung des Gels durch weitreichende, vom Abstand der Teilchen wenig abhängige Kräfte oder eine Art Schwammstruktur verursacht wird (Hinweis auf Jenenser Dissert.).
H. H. Pfeiffer (Bremen)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Thode, E. F., J. W. Swanson* u. *J. J. Becher* (Inst. of Paper Chem., Appleton, Wis., USA). **Stickstoffadsorption von mit Lösungsmitteln vorbehandelten Holzzellulosefasern: Bestimmung der „Gesamt"-Oberflächengröße und der Porengrößenverteilung. (J. Physic. Chem. **62**, 1036–1039, 1958.)

Stickstoffadsorptionsisothermen von Holzzellulosepräparaten, die in ausgebreitetem Zustand durch ein neues Lösungsmitteltrocknungsverfahren dargestellt worden waren, wurden bei — 195,8 °C erhalten. Gebleichte Sulfitzellulose (Papierzellulose) wurde in einer Kugelmühle bis zu verschiedenen Graden zerkleinert, danach das Wasser durch Methanol ersetzt, das Methanol wiederum durch n-Pentan ersetzt und dieses in einer trockenen Stickstoffatmosphäre bei 35,5 °C verdampft. Die Auswertung der Isothermen ergibt, daß die „Gesamt"-Oberflächengröße aller Fasern von 100 auf 200 m^2 pro Gramm trockener Zellulose bei einem Mahlprozess von 250 Minuten Dauer ansteigt. Der häufigste Porendurchmesser, der 38 Å beträgt, ändert sich nicht beim Mahlen, und das gesamte, im Bereich von 32–44 Å liegende Porenvolumen wird nur schwach beeinflußt. Die Beziehung der Beobachtungen zur Feinstruktur der Zellulose wird diskutiert. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Andreeva, N. S.* u. *N. J. Iveronova* (Moscow State Univ., Moskau, Rußland). **Über bestimmte Strukturbesonderheiten von Faserproteinen und faserbildenden Polymeren. (J. Polymer Sci. **31**, 257–262, 1958.)

Eine Analyse eines Systems aus parallelen Kettenmolekülen, das in Bezug auf die Anordnung der Strukturelemente längs der Ketten Fernordnung und in Bezug auf die Packung der Molekel Nahordnung aufweist, wird durchgeführt. Für das Problem der Streuung von Röntgenstrahlen an einem solchen System wurden theoretische und experimentelle Ergebnisse erhalten, deren Übereinstimmung betrachtet wird. Die Untersuchungen wurden an Faserproteinen und faserbildenden Polymeren vorgenommen und zeigen, daß in diesen Substanzen Bereiche auftreten können, in denen die parallelen Ketten ohne jede Beziehung zu der Packung der Struktureinheiten benachbarter Ketten angeordnet sind.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Aoki, K.* (Chem. Lab. Nagoya City Univ. Japan). **Die Wechselwirkung von Pferdeserumalbumin mit anionischen und kationischen Reaktionsmitteln. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4904 bis 4909, 1958.)

Die Einwirkung von Na-dodecylsulfat und Dodecylpyridiniumbromid auf Pferdeserumalbumin wurde im p_H-Gebiet zwischen $p_H = 3{,}2$ und 10,6 durch Elektrophorese untersucht, wobei im sauren Milieu das Na-Salz als Reagens angewandt wurde, im alkalischen das Bromid. Aus Veränderungen der Elektrophoresekurven von Albumin (*A*) zu Reaktionsmittel (*D*) in den Gewichtsverhältnissen 95/5 bis 70/30 konnte geschlossen werden, daß sich Komplexe der Zusammensetzung $A\,D_{12}$, $A\,D_n$ und $A\,D_{2n}$ ($n = 105/2$) bei $p_H = 5{,}6$ und 6,5 bildeten. Bei $p_H = 8{,}9$ trat neben $A\,D_{12}$ nur eine Komplexverbindung auf, im stark alkalischen und sauren Gebiet war gerade noch eine einzige wandernde Front sichtbar.

Dodecylpyridiniumbromid hat darüber hinaus bei $p_H = 4{,}4$ die Eigenschaft, die Form der Elektrophoresekurve entscheidend zu verändern, was nach Ansicht des Autors auch Hand in Hand geht mit einer tiefgreifenden strukturellen Umwandlung des Albumins. Im Sauren dehnt sich das Proteinmolekül zunächst aus, isomerisiert in der Nähe des angegebenen p_H-Wertes und verändert sich wieder weitgehend im Alkalischen. Nach den Elektrophoresekurven ist zu schließen, daß diesen Verbindungen Formeln von $A\,D_1$ bis $A\,D_{12}$ zukommen.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Foster, J. F.*, u. *K. Aoki* (Dept. of Chem., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Weitere Untersuchungen über die Isomerisierung von Rinderserumalbumin. Die Wirkungsweise reaktionsfähiger Ionen bei niedrigem p_H-Wert und vorläufige Mitteilungen von Beobachtungen bei hohem p_H-Wert. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5215–5219, 1958.)

Das Isomerisierungsgleichgewicht von Rinderserumalbumin in der Nähe des isoelektrischen Punktes, auch als N-F-Umwandlung bezeichnet, war bereits in früheren Untersuchungen desselben Arbeitskreises nachgewiesen worden; in der vorliegenden Arbeit wird diese Reaktion bei Gegenwart von Na-Dodecylsulfat untersucht. Das Reagens bewirkt eine Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite des nativen Proteins hin. Unverändert geblieben ist bei der Isomerisierungsreaktion die Aufnahme von drei Wasserstoffatomen in Gegenwart des Dodecylsulfats. Das Verhalten des Proteins bei der Umwandlung, insbesondere die Abhängigkeit der Zusammensetzung von der Dodecylsulfatkonzentration läßt sich leicht beschreiben, wenn man annimmt, daß die in der nativen Form existierenden 10 starken Bindungen bei der Isomerisierung aufgelöst, und dafür 100 neue schwächere gebildet werden. Wie aus weiteren Messungen der elektrophoretischen Beweglichkeit und Zahl der Komponenten abzuleiten ist, bestehen Zusammenhänge zwischen der Reaktion, die zur Bindung der zugegebenen Sulfationen führt und dem N-F-Übergang.

Eine weitere Umwandlung, die nicht vollständig reversibel ist, erleidet das Protein in Abwesenheit von Dodecylsulfat im Alkalischen, jenseits des p_H-Wertes 10. *H. Barthel* (Frankfurt a. M.)

Baumgarten, W., R. F. Johnson, R. F. Finger* u. *F. E. Pagenkemper* (Merck, Sharp & Dohme, Res. Labs. u. Merck, Sharp & Dohme Div. of Merck & Comp., Westpoint, Pa., USA). **Isolierung und Reinigung von Pankreas-Desoxyribonuklease. (Arch. Biochem. Biophys. **77**, 206–215, 1958.)

Desoxyribonulkease wurde in großem Maßstab aus eingefrorenen Bauchspeicheldrüsen von Rindern isoliert. Die erzielte Ausbeute übertraf die der bisher bekannten Methoden und die Reinheit der Präparate entspricht derjenigen, wie man sie normalerweise bei kristallisierten Enzymen vorfindet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Braunitzer, G.* (Max-Planck-Inst. f. Biochemie, München). **Vergleichende Untersuchungen zur Primärstruktur der Proteinkomponente einiger Hämoglobine. (Z. physiol. Chem. **312**, 72–84, 1958.)

Die Struktur der Proteinkomponente von Pferde-, Human-A-, Rinder- und Schafhämoglobin wurde mit der DNP-Methode untersucht. Durch partielle Säurehydrolyse konnten zwei homologe Sequenzen je Globineinheit nachgewiesen werden. Aus den quantitativen Ergebnissen dieser Untersuchung, ebenso aus solchen früheren physikalisch-chemischer, physikalischer und röntgenographischer Analysen, konnte ein allgemeines Schema für die Zusammensetzung der Globine abgeleitet werden. Dabei wird den Globinen ein Molekulargewicht von etwa 34000 zugeordnet, in Analogie zum ersten und zweiten Insulinmodell nach *Sanger*. Sie bestehen aus zwei homologen Peptid-

ketten. Die Bedeutung der zwei N-terminalen Sequenzen der Globinpartikel, die bei Annahme des angegebenen Partikelgewichtes vorliegen, bedarf noch der Klärung. Diese können N-terminale Reste zweier Peptidketten sein, doch ist auch möglich, daß nur eine einzige Peptidkette in Y-Form vorliegt. Die Aufspaltung des Pferdeglobins in zwei Banden bei der Elektrophorese spricht für die erstere Annahme.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Carr, C. W.* u. *W. P. Engelstad* (Dept. of Physiol. Chem., Med. School, Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Untersuchungen über die Bindung kleiner Ionen in Proteinlösungen unter Verwendung von Membranelektroden. VII. Die Bindung von Alkalimetallionen in Lösungen von Phosphoproteinen. (Arch. Biochem. Biophys. **77**, 158–167, 1958.)

Die Bindung von Alkaliionen mit Phosvitin, Casein und einem Phosphopeptid des Caseins wurde in Abhängigkeit vom p_H-Wert des Mediums und der Konzentration der Kationen untersucht. Bei $p_H = 7{,}5$ werden folgende Na-Mengen maximal gebunden: 175 Mole/10^5 g durch Phosvitin, 18 Mol/10^5 g durch Casein und 100 Mol/10^5 g durch das Phosphopeptid; Lithium wird etwas stärker gebunden, Kalium dagegen etwas schwächer. Es wird vermutet, daß die Lokalisierung der negativ geladenen Gruppen innerhalb der Caseinmolekel für ihr Bindungsvermögen für Alkaliionen verantwortlich ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Cater, C. W.* u. *W. E. Naismith* (Imperial Chemical Industries Ltd., Fibres Div., Dumfries, Schottland, Großbrit.). **Weitere Untersuchungen über die Denaturierung von Arachin mit Harnstoff und Guanidiniumchlorid. (Arch. Biochem. Biophys. **77**, 98–107, 1958.)

Eine Reihe analytischer Methoden, wie Löslichkeitsuntersuchungen, Bestimmungen der Sedimentationsgeschwindigkeit, von Viskosität und osmotischem Druck, sowie Endgruppenanalyse wurden herangezogen, um die Denaturierung von Arachin mit Harnstoff und Guanidiniumchlorid zu verfolgen. Bei der Denaturierung mit letzterem Reagens wird Arachin in zwei Fraktionen aufgetrennt, wovon eine (ca. 80%) in einer Pufferlösung von $p_H = 8$ unlöslich ist, die andere sich dagegen löst. Bei der unlöslichen Fraktion handelt es sich um eine stark viskose Substanz mit einem Molekulargewicht von etwa 30000 und mit N-Endgruppen, die denen im nativen Arachin ähnlich sind, während die lösliche Fraktion wesentlich geringere Viskositätswerte zeigt und auch ein viel geringeres Molekulargewicht aufweist. Wird die erste Komponente längere Zeit Harnstofflösungen ausgesetzt, so tritt dabei eine allmähliche Solubilisierung ein, die von einer Spaltung von Peptidbindungen begleitet ist, was aus dem Anstieg der Anzahl der N-Endgruppen hervorgeht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Mann, G. E., R. K. Rubins, W. B. Carney* u. *V. L. Frampton* (Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La., USA). **Über die Löslichkeit von Baumwollsamen-Proteinen in Salzsäure. (J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 244–246, 1958.)

Das Wachstum von Hühnern, die als Proteinergänzungsnahrung neun Baumwollsamenfütterungen erhalten hatten und die Löslichkeit der in den Samen enthaltenen Proteine in 0,02 n NaOH, 6 n HCl und 0,5 n NaCl lassen sich in Beziehung zueinander bringen. Die Beziehung zwischen dem Wachstum der Tiere und der Löslichkeit der Proteine in den genannten Lösungsmitteln ist deutlicher als die Beziehung zwischen dem Tierwachstum und dem Proteingehalt der Nahrung.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Basu, D. K.* u. *P. K. Choudhury* (Dept. of Appl. Chemistry, Univ. Coll. of Sci. and Technol. Calcutta, Indien). **Zellulose-Ionenaustauscher-Kunstharze zur Reinigung und Fraktionierung von Proteinen. Teil II. Herstellung und Charakterisierung von Carboxylmethyl-Zellulose aus einheimischen Rohmaterialien. (J. Indian Chem. Soc. **35**, 173–176, 1958.)

Carboxymethyl-Zellulose wurde aus einheimischen, zellulosehaltigen Rohmaterialien hergestellt und ihre Wirksamkeit durch Säulenchromatographie qualitativ untersucht. Löschpapier und Sulfit-Zellulose-Brei erweisen sich hier als geeignete Untersuchungsmaterialien.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Crewther, W. G.* u. *L. M. Dowling* (Biochem. Unit, Wool Textile Res. Lab., C.S.I.R.O., Parkville N 2, Melbourne, Victoria, Australien). **Die thermische Schrumpfung von Kollagen in Elektrolytlösungen. (J. Physic. Chem. **62**, 678–684, 1958.)

Die Geschwindigkeit der Schrumpfung von Känguruhschwanzsehne in 0,1 m Pufferlösungen bei 50° oder 60° ist bei $p_H = 9$ minimal. Bei p_H-Werten > 5 nimmt die Schrumpfungsgeschwindigkeit bei Zusatz von Salzen zu den Pufferlösungen zu. Bei p_H-Werten < 5 verursacht der Zusatz von Salzen zu den Pufferlösungen eine Abnahme der Schrumpfungsgeschwindigkeit. Bei $p_H = 2{,}0$ nimmt die Schrumpfungsgeschwindigkeit mit Zunahme der Salzkonzentration zunächst bis zu einem Maximum zu, um dann bei weiterer Salzzugabe wieder abzunehmen.

Es wird angenommen, daß eine bevorzugte Adsorption des Anions in der Grenzschicht zwischen Protein und Lösung stattfindet. Die Kinetik der Schrumpfung der Sehne ist konsistent mit der Annahme, daß die Struktureinheiten des Kollagens ungefähr durch eine Reaktion erster Ordnung in die denaturierte Form überführt werden, daß aber die Kontraktion der denaturierten Einheiten anfangs durch die Starrheit des restlichen nativen Kollagens völlig verhindert wird.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Westphal, U., B. D. Ashley* u. *G. L. Selden* (U.S. Army Med. Res. Lab. Fort Knox Ky., USA). **Steroid-Proteinreaktionen. V. Vergleich spektralphotometrischer Untersuchungen mit Gleichgewichtsdialyseversuchen zur Bestimmung der Bindungskonstanten. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5135–5138, 1958.)

Es wurde geprüft, ob zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Proteinen und den Δ4-3-Ketosteroiden Testosteron, Progesteron, Desoxycorticosteron und Cortisol auch die spektralphotometrische Methode herangezogen und inwieweit dieses Ergebnis mit den Messungen nach dem Gleichgewichtsdialyseverfahren verglichen werden kann. Das Verhältnis der Anzahl Mole gebundener Steroide zu Molen Protein in Abhängigkeit von der Menge freier Steroide wurde berechnet und die Bindungswerte in vollständiger Übereinstimmung mit Resultaten aus der Gleichgewichtsdialyse gefunden. *H. Barthel* (Frankfurt a. M.)

Krässig, H.* u. *E. Schrott* (Forschungsinst. f. makromol. Chemie, Freiburg i. Br.). **Morphologie und Reaktionsfähigkeit von Zellulose. II. Die Reaktionsfähigkeit primärer und sekundärer Hydroxylgruppen im Verlaufe heterogener und homogener Acetylierung. (Makromol. Chem. **28**, 114–139, 1958.)

Bei inkludierten und nicht-inkludierten Regeneratzellulosen wurde untersucht, ob Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit zwischen primären und sekundären Hydroxylgruppen bestehen. Das Verhältnis freier primärer OH-Gruppen zu unsubstituiertem Gesamthydroxyl war anfangs konstant $^1/_3$ unter den gegebenen heterogenen Acetylierungsbedingungen, im weiteren Verlauf der Reaktion wurde der Bruch kleiner. Dagegen war bei homogener Acetylierung auch schon zu Beginn Substitution in weit größerem Maß bei primären Hydroxylgruppen festzustellen als bei sekundären. Aus den Experimenten ergab sich deshalb eindeutig eine größere Reaktionsfähigkeit des primären Hydroxyls. Wenn bei der heterogenen Acetylierung zunächst gleiche Substitutionsgeschwindigkeit für alle Gruppen gefunden wurde, dann kann man daraus schließen, daß die Diffusion des Reaktionsmittels in die durch Inklusion aufgelockerten Bereiche den geschwindigkeitsbestimmenden Faktor darstellt und die Substitution der OH-Gruppen dann zunächst völlig statistisch nach ihrem Vorkommen erfolgt. Eine weitere, mögliche Erklärung wäre gegeben durch die Annahme, das Inklusionsmittel werde bevorzugt H-Brücken aufsprengen, die zwischen sekundären Hydroxylgruppen gebildet wurden, während die Reaktionsfähigkeit der primären gehemmt sei, weil deren Wasserstoffbrücken weitgehend unversehrt bleiben.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Warner, R. C.* u. *M. Schubert* (Dept. of Biochem. and Med., New York, N. Y., USA). **Die Eigenschaften von Chondromucoprotein bei der Elektrophorese. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5166 bis 5168, 1958.)

Elektrophoretische Untersuchungen mit dem aus Rindernasenknorpeln isolierten Chondromucoprotein und seiner Polysaccharidkomponente Chondroitinsulfat ergaben, daß die Beweglichkeit der beiden Proteine zwar verschieden ist, die Darstellung des Zusammenhangs von Beweglichkeit und p_H-Wert aber parallele Kurven liefert. In allen Fällen wandert die Polysaccharidkomponente schneller.

Beim p_H-Wert 12,5 dissoziiert das Protein in zwei Komponenten, von denen die schnellere die Beweglichkeit des Chondroitins besitzt. Die entsprechende Assoziationsreaktion von wieder angesäuerten Proteinlösungen blieb jedoch aus.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Jirgensons, B., T. Ikenaka* u. *V. Gobguraki* (Univ. of Texas, M. D. Anderson Hospital and Tumor Inst., Dept. of Biochem., Houston, Tex., USA). **Chromatographische Fraktionierung von kristallisiertem Labferment. (Makromol. Chem. **28**, 96–102, 1958.)

Es wird gezeigt, daß das kristallisierte Labferment (Rennin) inhomogen ist und daß die Darstellung von einem einheitlichen Präparat durch chromatographische Trennung auf Diäthylaminoäthylzellulose gelingt. Das reine Ferment wurde durch Bestimmung der endständigen Aminosäuren und durch Spektralpolarimetrie charakterisiert. Hinsichtlich der Rotationsdispersion zeigt Rennin ein abnormales Verhalten, was auf eine strukturelle Besonderheit des Ferments schließen läßt.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Karjala, S. A.* (Univ. of Texas, M. D. Anderson Hosp. and Tumor Inst., Dept. of Biology, Houston, Texas, USA). **Elektrophorese von Serum-Proteinen in gemischten Agar-Gelen. (Makromol. Chem. **28**, 103–113, 1958.)

Es wird ein Überblick über die Literatur der Elektrophorese in Gelen gegeben. Sodann werden eigene Versuche beschrieben, die eine Verminderung der elektroendosmotischen Effekte bei der Elektrophorese von Proteinen in Agar-Agar-Gelen zum Ziele haben. Es gelingt dies zum Teil, aber nicht vollständig, durch Anwendung gemischter Gele, die einen Zusatz von Stärke enthalten. Ein Gel mit 2% Stärke ist am besten geeignet.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Muic, N., A. Meniga* u. *M. Fleš* (Inst. for Med. Res., Yugoslav Acad. of Sci. and Arts u. Scientific Labs., „Plivia" Zagreb, Jugoslawien). **Papierchromatographie von Ribonuklease aus Rinderpankreas und von Insulin. (Arch. Biochem. Biophys. **77**, 20–30, 1958.)

Auf chromatographischem Wege gelang die Fraktionierung von kristallisierter Ribonuklease aus Rinderpankreas in zwei Komponenten, ferner die Auftrennung eines künstlichen Gemisches aus kristallisiertem Insulin und Ribonuklease. Man verwendete dabei Papierstreifen aus *Whatman* Nr. 1, außerdem eluierte man schrittweise mit Salzlösungen zunehmender Konzentration. Eine geeignete Apparatur wird beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pal, M. K.* (Dept. of Chem., Univ. Coll. of Sci., Calcutta-9, Indien). **Polyelektrolytchromotrope in der Metachromasie: Teil II. (Makromol. Chem. **28**, 91–95, 1958.)

Man fand, daß die Natriumsalze von Arabinsäure, Pektinsäure, Alginsäure, Carboxymethylzellulose und Xylanuronsäure in mehr oder weniger starkem Maße einen metachromatischen Farbwechsel bei Methylenblau und Toluidinblau auszulösen vermögen. Dies wird in Verbindung gebracht mit der Fähigkeit der Poylmeren, sich nach dem Maß der Dissoziation des Polyelektrolytmoleküls zu expandieren, bzw. zu kontrahieren. Die im Vergleich zu synthetischen Polyelektrolyten geringere Intensität der metachromatischen Wechselwirkung der Zellulosepolyelektrolyte ist wahrscheinlich durch die Steifheit des Zellulosegerüstes bedingt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shugar, D.* u. *K. L. Wierzchowski* (Inst. of Biochem. and Biophys., Acad. of Sci., Warschau, Polen). **Struktur und photochemisches Verhalten von Nukleinsäuren und verwandten Verbindungen. (J. Polymer Sci. **31**, 269–280, 1958.)

Das photochemische Verhalten bei 2537 Å wurde von folgenden Substanzen untersucht: 2′, 3′, 5′- und Cyclo-2′:3′-cytidylsäure und verschiedenen Apurin-, RNS- und desaminierten RNS-Präparaten. Alle Cytidylsäuren verhalten sich qualitativ ähnlich, bestrahlte Produkte zeigen ein neues Maximum bei 2360 Å. Der Bestrahlungsvorgang ist reversibel.

In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen wurde gefunden, daß sich die 5′-Cytidylsäure

quantitativ von den anderen Cytidylsäuren unterscheidet, woraus geschlossen wird, daß in Cytosin-Nukleotiden eine Wasserstoffbrücke zwischen der Pyrimidincarbonyl- und der 5′-Zuckerhydroxylgruppe existiert, die die photochemische Reaktion beeinflußt. Die Bestrahlung von Apurin- und Ribonukleinsäure ruft eine Abnahme der Extinktion des Hauptabsorptionsmaximums hervor, die unter bestimmten Bedingungen reversibel ist.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Shugar, D.* u. *E. Gajewska* (Inst. of Biochem. and Biophys., Acad. of Sci., Warschau, Polen). **Kinetik der Hitzeinaktivierung von Enzymen in leichtem und schwerem Wasser. (J. Polymer Sci. **31**, 281–290, 1958.)

Die Kinetik der Hitzeinaktivierung von Lysozym, Ribonuklease und Desoxyribonuklease wurde in leichtem und schwerem Wasser untersucht. Es wird festgestellt, daß der Isotopeneffekt der Inaktivierung (k_H/k_D) in allen Fällen in Beziehung zur Aktivierungsenergie steht und nur bei kleinen Aktivierungsenergien zum Wert eins abfällt. Aus den Untersuchungen geht weiter hervor, daß Wasserstoffbrücken beim Lysozym und bei der Ribonuklease keine große Rolle für die enzymatische Aktivität spielen. Bei der Hitzeinaktivierung der Desoxyribonuklease wird eine beträchtliche Anzahl von Wasserstoffbrücken gelöst. Es wurde ein Unterschied in der Reversibilität dieser Reaktion in leichtem und schwerem Wasser festgestellt. Bei Betrachtung der Ergebnisse wird gezeigt, daß aus den Untersuchungen an einem einzelnen Enzym keine allgemein gültigen Schlüsse gezogen werden dürfen, da sich ähnlich gebaute Substanzen sehr verschieden verhalten können.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Steinhardt, J., E. M. Zaiser* u. *S. Beychok* (Dept. of Chem., Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Kinetische Gleichgewichtsmessungen der Rückbildung von säuredenaturiertem Pferde-Ferrihämoglobin. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4634–4644, 1958.)

Es wurde die Kinetik der Säuredenaturierung und der Rückbildung von Pferde-Ferrihämoglobin in Formiatpuffer bei 0,2 °C gemessen. Die Messungen zeigen, daß die Denaturierung eine Reaktion erster Ordnung ist, ebenso die Rückreaktion, die allerdings dadurch komplizierter wird, daß zunächst ein Intermediärprodukt entsteht, das zwar spektroskopisch dem nativen Protein sehr ähnlich ist, aber im Gegensatz zu diesem die Reaktion hemmt, durch die es entsteht.

Dieses Produkt wandelt sich beim Stehen wieder in natives Protein um. Es wurde ferner gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Rückreaktion vom p_H-Wert unabhängig ist. Es werden schließlich Abschätzungen energetischer Größen der in Frage stehenden Reaktionen gegeben und diskutiert.
G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Takashima, S.* (Dept. of Biophys., School of Med., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA). **Dielektrische Eigenschaften von Hämoglobin. VI. Messungen an festem Material. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4474–4478, 1958.)

Bei Temperaturen zwischen — 5° und — 40° wurden das dielektrische Inkrement und die Dispersion von Pferdeoxyhämoglobin und -carboxyhämoglobin im Frequenzbereich von 400 kHz bis 18 MHz gemessen. Es wurden sowohl feuchte Hämoglobinkristalle als auch eingefrorene Lösungen untersucht, um die Polarisierbarkeit in Anwesenheit adsorbierten Wassers zu bestimmen. Die theoretische Behandlung der gefundenen anomalen Dispersion und ihrer Temperaturabhängigkeit ergab, daß die dielektrische Polarisation zumindest drei aufeinanderfolgende Stadien durchläuft. Aus den Ergebnissen wurden auch thermodynamische Eigenschaften der untersuchten Materialien ermittelt. Die gemessenen Dipolmomente stimmten gut mit den von *Kirkwood* berechneten überein. *G. Rümmler* (Frankfurt a. M.)

Takashima, S.* (Dept. of Biophys., School of Med., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA). **Dielektrische Eigenschaften von Albuminen. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4478–4480, 1958.)

Die dielektrischen Eigenschaften von Eialbumin und menschlichem Serumalbumin wurden an eingefrorenen Lösungen zwischen — 5° und — 60° untersucht. Das Einfrieren der Lösung hat eine Abnahme des dielektrischen Inkrements zur Folge. Dies zeigt, daß die dielektrische Polarisation dieser Proteine weitgehend auf Orientierungspolarisation zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der Messungen wurden auf der Basis der Theorie von *Kirkwood* diskutiert. *G. Rümmler* (Frankfurt a. M.)

Waldschmidt-Leitz, E.* u. *O. Kirchmeier* (Inst. f. organ. Chem. der T. H., München, Labor Prof. Waldschmidt-Leitz u. chem. Abtl. des Heiligenberg-Inst., Heiligenberg/Baden). **Über die Struktur der „amorphen Anteile" des Seidenfibroins. (Z. physiol. Chem. **312**, 127–139, 1958.)

Aus der bei der Einwirkung von Chymotrypsin auf Seidenfibroin gebildeten löslichen Fraktion, die den amorphen Anteilen entstammt, wurden papierchromatographisch 31 verschiedene Peptide isoliert, deren Zusammensetzung und Endgruppen analysiert wurden. Trotz verschiedener Aminosäurenzusammensetzung und sehr unterschiedlicher Kettenlängen enthielten diese Peptide sämtlich Tyrosin oder Phenylalanin als Carboxyl-Endgruppe und vorwiegend Glycin oder Alanin als amino-endständigen Baustein. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß der amorphe Anteil des Seidenfibroins im Gegensatz zu dem des kristallinen, weitgehend unperiodisch ist, ferner daß in den Peptidketten des Seidenfibroins kristalline, sich strukturell entsprechende Zonen, mit amorphen, strukturell verschiedenen Zonen abwechseln.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Whistler, R. L.* u. *G. E. Lauterbach* (Dept. of Biochem. Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Isolierung von zwei weiteren Polysacchariden aus Maiskolben. (Arch. Biochem. Biophys. **77**, 62–67, 1958.)

Aus den durch Alkalien extrahierbaren Komponenten der Holozellulosen von Maiskolben konnten zwei reine Polysaccharide isoliert werden. Beide erhält man in roher Form durch fraktionierte Fällung aus neutraler oder saurer Lösung bei schrittweisem Zusatz von Äthanol. Nach Umfällung der Fraktionen erhielt man ein Arabinoxylan mit einem Molekulargewicht von 13700, das etwa 10,6% Arabinose und 89,4% Xylose enthält, ferner ein stark verzweigtes Polysaccharid, das aus 59,1% Xylose, 21,9% Arabinose und 11,3% Monomethylhexuronsäure und 7,6% Galaktose besteht. Das zweite Polysaccharid hat ein Molekulargewicht von 21900, sein Äquivalentgewicht ist 1560. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Voth, O. L.* u. *R. C. Miller* (Dept. of Agricult. and Biol. Chem., Pennsylvania State Univ., Univ. Park, Pa., USA). **Wechselwirkungen von Tocopherol und Proteinen, bzw. Aminosäuren. (Arch. Biochem. Biophys. **77**, 191–205, 1958.)

Die Wechselwirkungen zwischen Tocopherol und Rinderserumalbumin, bzw. β-Lactoglobulin wurden über einen ziemlich großen p_H-Bereich verfolgt. Die Bindungsaffinität dieser Proteine gegenüber Tocopherol wird auf ihre elektrostatische Gesamtladung zurückgeführt. Man nimmt an, daß Tocopherol an negativ geladene Bezirke gekoppelt wird. Diese Schlußfolgerung wird durch das Verhalten freier Aminosäuren bei Wechselwirkungen mit Tocopherol gestützt. Der mögliche Bindungsmechanismus wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Strauss, G.* u. *U. P. Strauss* (School of Chem., Rutgers Univ. New Brunswick, N.J., USA). **Die Bindung von Na-Dodecylsulfat durch Serum-Albumin in Abwesenheit von Elektrolyten. (J. Physic. Chem. **62**, 1321–1324, 1958.)

Die Reaktion von Na-Dodecylsulfat mit Rinderserumalbumin in Abwesenheit von Elektrolyten wurde mit Hilfe von elektrischen Überführungsversuchen studiert. Die Zahl der von einem Proteinmolekül aufgenommenen Sulfatmoleküle war unabhängig von der Albuminkonzentration für 3- und 6×10^{-5}-molare Eiweißlösungen; wurde umgekehrt die Dodecylsulfationenkonzentration erhöht, dann nahm auch die Anzahl der gebundenen Moleküle zu; bei der kritischen Mizellkonzentration etwa 160. Aus Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen geht hervor, daß es sich um einen reversiblen Prozeß handelt. Der Bruchteil dissoziierter Natriumionen nahm ab, je mehr Dodecylsulfat als Proteinkomplex gebunden wurde. Gleichzeitig erhöhte sich die Beweglichkeit geringfügig. Daß aliphatische Kohlenwasserstoffe überhaupt nicht von Serumalbumin aufgenommen wurden, will man auf das Fehlen ähnlich gebauter Gruppen im Proteinmolekül zurückführen.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Takashima, S.* (School of Med., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA). **Dielektrische Eigenschaften von Hämoglobin. V. Die Temperaturabhängigkeit und Harnstoffdenaturierung. (Arch. Biochem. Biophys. **77**, 454–466, 1958.)

Die dielektrischen Eigenschaften des Oxy- und Carboxyhämoglobins wurden für verschiedene Temperaturen untersucht. Unter der Wirkung eines elektrischen Feldes erfahren die Blutfarbstoffmoleküle eine Ausrichtung. Die Zeit τ, welche vergehen muß, bis die Polarisation auf den e-ten Teil abgeklungen ist, hängt von Temperatur und Polarisationsaktivierungsenergie exponentiell ab. Als Kurve des Logarithmus der Zeit gegen $1/T$ wurde auch für das Carboxyhämoglobin die erwartete Gerade errechnet. Da beim Oxyhämoglobin keine lineare Temperaturabhängigkeit auftrat, müssen strukturelle Veränderungen im untersuchten Temperaturgebiet angenommen werden. Das Carboxyhämoglobin verhält sich wie *Kauzmann* es in seiner kinetischen Interpretation des dielektrischen Prozesses vorausberechnen konnte, so daß die entsprechenden thermodynamischen Zustandsgrößen anzugeben sind.

Bei der Harnstoffdenaturierung erfährt das Molekül erst eine Streckung der Tertiärstruktur und bricht dann auseinander. Schon in früheren Molekulargewichtsbestimmungen konnte nachgewiesen werden, daß Hämoglobin in zwei, etwa gleich große Bruchstücke zerfällt; in Übereinstimmung mit diesem Befund konnte ein Dipolmoment gemessen werden, das nur etwa halb so groß war wie beim nativen Protein.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Augenstine, L. G., C. A. Chiron* u. *L. F. Nims* (Dept. of Biol., Brookhaven, Long Island, N. Y., USA.) **Trypsinfilme an der Grenzfläche Luft-Wasser. IV. Die Angabe von Strukturmodellen aus Kompressionsversuchen. (J. Physic. Chem. **62**, 1231–1239, 1958.)

Trypsinfilme an der Oberfläche von Ammoniumsulfatlösungen werden auf ihre Kompressionseigenschaften im p_H-Gebiet 2,4–9 untersucht und es wird festgestellt, wieweit die enzymatische Aktivität erhalten bleibt. Aus den linearen Kurven des Filmdrucks, einer Größe, welche die Änderung der Oberflächenspannung der Sulfatlösung durch Trypsinzusatz wiedergibt, in Abhängigkeit von der log. Oberflächenkonzentration lassen sich die Kompressionskoeffizienten abschätzen. Geradlinigkeit der Kurve ist nur im eng begrenzten Bereich zwischen 2 und 18 dyn/cm festzustellen, für größere und kleinere Werte sind die Filme viel stärker kompressibel.

Auf Grund der Kompressionskoeffizienten kann man zwischen 4 möglichen Strukturen des Proteins im Trypsinfilm entscheiden. Wenn die Filmstruktur aus mehrfach geschichteten Proteinlagen zustande kommt, müssen Wechselwirkungskräfte postuliert werden. Aus den Ergebnissen von Berechnungen der Menge Trypsin, die bei der Filmbildung inaktiviert wurde, läßt sich ableiten, daß sowohl entfaltetes als auch enzymatisch aktives Protein den Filmdruck hervorrufen. Wenn beide Formen des Proteins vorkommen, ist mit einer Mosaikstruktur von abwechselnd gefalteten und ungefalteten Molekülgruppen an der Grenzfläche zu rechnen.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Mauron, J.* u. *F. Mottu* (Untersuchungslab. für *Nestle*prod., Vevey, Schweiz). **Zusammenhänge zwischen dem nutzbaren In-vitro-Lysingehalt und dem In-vivo-Proteinwert in Milchpulvern. (Arch. Biochem. Biophys. **77**, 312–327, 1958.)

Mehrere Milchproben wurden über Walzen bei verschiedenen Temperaturen getrocknet, andere von gleicher Güte und Beschaffenheit durch Zerstäubungstrocknung zu Milchpulver verarbeitet und ihr Proteinwirkungsgrad nach der bekannten Rattenwachstumsmethode bestimmt. Bei stets konstantem Proteingehalt schwankten die Werte für den Verlust an Lysin, wie in einem zitierten In-vitro-Verdauungsverfahren nachgewiesen werden konnte, zwischen 18,3 und 72,4%. Optimaler Proteinwirkungsgrad war nur mit zerstäubt getrockneter Milch unter Zusatz von Methionin zu erzielen. Der Proteinwirkungsgrad der Walzentrockenmilch nahm bis zu 82,4% ab; durch gleiche Lysinzusätze wurden wieder die ursprünglichen Werte gemessen.

Der Zusammenhang zwischen der Einbuße an nutzbarer In-vivo-Lysinwirksamkeit und den In-vitro-Gehaltsverlusten konnte in einer Gleichung für eine Gerade wiedergegeben werden, eine ähnliche Beziehung wurde auch für Trockenpulver mit Methioninzusätzen aufgestellt, so daß auf Grund des entsprechenden Tests im Reagenzglas der Nährwert der Milchpulver im tierischen Organismus vorausgesagt werden kann.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

*Edelhoch, H. (Dept. of Path. and Oncology, Univ. of Kansas Med. School, Kansas City, Kan., USA). **Die Metachromasie von Natrium-γ-polyglutamat und Pektin.** (Expt. Cell Res. **15**, 412–414, 1958.)

Nachweis, daß außer Mukopolysacchariden und Nukleinsäuren auch Polypeptide und Proteine Metachromasie ergeben können, wie die aus Bakteriensporen erhaltenen Glutamate mit Toluidinblau und teilweise mit Kristallviolett und Methylenblau zeigen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

b) Synthetische Makromoleküle

*Baxendale, J. H. u. J. K. Thomas (Chem. Dept., The Univ., Manchester, Großbritannien). **Der Abbau von Polymethacrylsäure durch ultraviolette und Röntgenbestrahlung.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1515–1525, 1958.)

Aus der Kinetik der Photolyse von Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Propionsäure, Trimethylessigsäure und Polymethacrylsäure geht hervor, daß alle beim Primärschritt der Reaktion gebildeten Hydroxylradikale unter den angewandten experimentellen Bedingungen mit den Säuren reagieren. Polymethacrylsäure wird dabei abgebaut, und zwar sind für jede Kettenspaltung etwa zwei Hydroxylradikale erforderlich. Das Polymer wird auch durch direkte Photolyse abgebaut, jedoch mit einer kleineren Quantenausbeute. Beide Abbauprozesse werden durch Luft verzögert.

Röntgenbestrahlung von Polymethacrylsäurelösungen erzeugt Wasserstoff, Kohlendioxyd und Isobutylen mit 100 eV-Ausbeuten von 0,58, 0,25 und 0,15. Abbau tritt auch in luftfreien Lösungen auf und ist dort – im Gegensatz zu früheren Ergebnissen – größer als in belüfteten Lösungen. Wasserstoffperoxyd in Konzentrationen von 10^{-4} bis $4 \cdot 10^{-4}$ m beschleunigt den Abbau. Es wird geschlossen, daß die Hydroxylradikale für den Kettenabbau verantwortlich sind.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Bengough, W. I. (Dept. of Chem. Technol., Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow, Großbritannien). **Eine dilatometrische Methode zur Messung der Reaktionswärme strahlungsinduzierter Reaktionen. Teil I: Die Reaktionswärme der Vinylacetatpolymerisation.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1560 bis 1566, 1958.)

Eine dilatometrische Methode zur Messung der Reaktionswärme von Polymerisationen oder anderen Kettenreaktionen wird beschrieben. Dabei wird die Kontraktion als Zeitfunktion unter der Bedingung der kontinuierlichen Bestrahlung und der sofortigen Registrierung des Bestrahlungsabbruchs gemessen. Aus diesen Daten und der Kenntnis der physikalischen Eigenschaften der Anfangs- und Endstoffe kann die Reaktionswärme berechnet werden. Für die Polymerisation von Vinylacetat wurde eine Reaktionswärme von 21,4 kcal/Mol erhalten, ein Wert, der gut mit den nach anderen Methoden erzielten Resultaten übereinstimmt. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

*Shapovalova, A. I., S. S. Yoyutski u. A. D. Pisarenko (Centr. Scient. Res. Inst. for the Leather Subst. Industr., Moskau, Rußland). **Adhäsion von Hochpolymeren. 2. Eine Methode zur Bestimmung der wechselseitigen Adhäsion von Hochpolymeren.** (Rubber Chem. Technol. **31**, 89–97, 1958.)

Eine einfache und ziemlich genaue Methode zur Bestimmung der Adhäsion zwischen zwei Hochpolymeren wurde entwickelt. Diese beruht auf der Trennung aneinanderhaftender Stücke durch eine Schälmethode. Bei niedrigen Geschwindigkeiten der Polymer-Polymer-Trennung sind nur Kohäsionskräfte zu überwinden; bei hohen Geschwindigkeiten sind es reine Adhäsionskräfte und bei mittleren Geschwindigkeiten erfolgt eine Überlagerung beider Kräfte. Die Dicke der polymeren Adhäsionsschicht beeinflußt nicht den Wert der spezifischen Adhäsionsarbeit. Der Einfluß von Druck- und Hitzebehandlung auf die Adhäsionskraft wurde untersucht. Hitzebehandlung und gesteigerte Kontaktzeit bewirken vermutlich die Diffusion von Molekülen der Polymeren ineinander.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Colclough, R. O. u. F. S. Dainton (Dept. of Phys. Chem., University, Leeds, 2, Großbritannien). **Die durch Zinnchlorid katalysierte Polymerisation von Styrol. Teil I: Die Reaktion in Tetrachlorkohlenstoff und in Mischungen aus Tetrachlorkohlenstoff und 1,2-Dichloräthan.** (Trans. Far. Soc. **54**, 886 bis 912, 1958.)

Untersuchungen der Polymerisation von Styrol bei 15 °C erwiesen, daß Wasser ein starker Co-Katalysator ist. Tertiäres Buthylchlorid, Isopropylchlorid und 1,2-Dichloräthan sind keine Co-Katalysatoren.

Teil 2: Die Reaktion in 1,2-Dichloräthan bei 25 °C.

Wasser und Alkylchloride einschließlich des Lösungsmittels sind Co-Katalysatoren.

Teil 3: Die Reaktion in Nitrobenzol bei 25 °C.

Auch in Nitrobenzol wirken Wasser und Alkylchloride als Co-Katalysatoren. Durch Spuren von Wasser verläuft die Reaktion unmeßbar schnell.

Teil 4: Der Mechanismus.

Die Mechanismen der Polymerisation von Styrol in den angegebenen Lösungsmitteln werden eingehend diskutiert.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Patat, F. und H. Sinn (Inst. f. Chem. Technol. d. T.H. München). **Zum Ablauf der Niederdruckpolymerisation der α-Olefine. Komplexpolymerisation I.** (Angew. Chem. **70**, 496–500, 1958.)

Kinetische und präparative Untersuchungen mit löslichen, die Niederdruckpolymerisation der α-Olefine katalysierenden Systemen führten zu der Vorstellung, daß für die katalytische Wirksamkeit ein als Komplex aufzufassender Bindungstyp maßgebend ist, der durch einen Elektronenmangel ausgezeichnet ist. Die wesentlichsten Eigenheiten der Olefinpolymerisation, wie Unverzweigtheit und Stereospezifität lassen sich damit zwanglos erklären. *A. Giller* (Wiesbaden)

*Korshak, V. V. (Inst. of Element-Organic Comp., Acad. of Sci. of the U.S.S.R., Moskau, Rußland). **Einige Besonderheiten phosphorhaltiger organischer Polymere.** (J. Polymer Sci. **31**, 319 bis 326, 1958.)

Es wurden Polymere mit fünfwertigem Phosphor in der Hauptkette untersucht. Zur Darstellung der Polyamide und Polyester wurden Chloride und Ester von phosphorhaltigen Dicarbonsäuren zweier Typen, nämlich Alkyl- oder Arylphosphinsäuren und Bis-carboxyphenylphosphinoxyden, und als zweite Komponente Glykole und Diphenole bzw. aliphatische Diamine verwendet. Die Natur der

Ausgangssubstanzen hat eine deutliche Wirkung auf die Eigenschaften der erhaltenen Polymere. Polyester mit aliphatischer Kette sind viskose Öle oder niedrig schmelzende Harze, Polyester aus aromatischen Einheiten sind hochschmelzende elastische Substanzen. Ein Vergleich der Eigenschaften von phosphorhaltigen und entsprechenden phosphorfreien Polymeren zeigt, daß die Einführung von Phosphor in die Kette zu einer viel größeren Biegsamkeit der Substanzen führt.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Stein, R. S.* (Dept. of Chem., Univ. of Massachusetts, Amherst, Mass., USA). **Röntgenstrahlenbeugung, Doppelbrechung und Infrarot-Dichroismus von gestrecktem Polyäthylen. II. Generalisierte uniaxiale Kristallorientierung. (J. Polymer Sci. **31**, 327–334, 1958.)

Eine allgemeine Methode zur Beschreibung der Kristallorientierung in einem uniaxial orientierten kristallinen Polymer wird gegeben. Es wird gezeigt, daß aus den Röntgenstrahlenbeugungsdaten zwei Orientierungsfunktionen quantitativ hergeleitet werden können. Ihre Veränderung durch mechanische und thermische Behandlung kann untersucht werden. Die Funktionen ermöglichen die vollständige Charakterisierung des Kristallbeitrags zur Doppelbrechung und zum Infrarot-Dichroismus. Durch Abzug des Kristallbeitrags von der gesamten Doppelbrechung und dem Gesamtdichroismus kann die amorphe Orientierung ermittelt werden.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Stein, R. S.* (Dept. of Chem., Univ. of Massachusetts, Amherst, Mass., USA). **Röntgenstrahlenbeugung, Doppelbrechung und Infrarot-Dichroismus von gestrecktem Polyäthylen. III. Biaxiale Orientierung. (J. Polymer Sci. **31**, 335–343, 1958.)

Eine Reihe von Funktionen zur Charakterisierung der Kristallorientierung in einem biaxial orientierten kristallinen Polymeren wird vorgeschlagen. Die zusätzlichen Orientierungsfunktionen können durch Messung der Änderung der Röntgenstrahlenintensität mit dem Neigungswinkel des Films bestimmt werden. Aus diesen und den in Teil II beschriebenen Funktionen kann der Kristallbeitrag zur Doppelbrechung und zum Infrarotdichroismus normaler und geneigter Filme berechnet werden. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Yuki, H., K. Okawa* u. *H. Tani* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Osaka Univ., Kita-ku, Osaka, Japan). **Synthetische amphotere Polypeptide. III. Ein wasserlösliches amphoteres Polypeptid. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 808–812, 1958.)

Die Herstellung von vier Copolymeren aus den Aminosäuren L-Glutaminsäure, und D,L-Serin mit den Molverhältnissen 4:1, 3:2, 2:3 und 1:4 durch Debenzylierung der entsprechenden vier Copolymeren aus γ-Benzyl-L-Glutaminat und O-Benzyl-D,L-Serin wurde versucht. Die inter- und/oder intramolekularen Esterbindungen, die während der Benzylierungsreaktion zwischen den Hydroxylgruppen der Serinreste und den Carboxylgruppen der Glutaminsäurereste gebildet wurden, wurden durch Einwirkung wäßriger Triäthylaminlösung gelöst, ohne daß dabei Racemisierung oder Hydrolyse der Peptidbindung eintrat. Das Polypeptid war dann wasserlöslich, wenn der Serinanteil größer als etwa 50 Mol-% war. Copoly-1:1:2-(L-Glutaminsäure, L-Lysin, D,L-Serin), das durch Debenzylierung des obigen Muttercopolymers gewonnen wurde, war im gesamten untersuchten p_H-Bereich wasserlöslich. Die p_H-Abhängigkeiten der Viskosität und der optischen Drehung der Lösungen wurden gemessen. Man fand hier weitgehende Analogie zu den Eigenschaften der natürlichen Albumine. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kelly, J.* und *H. L. Greenwald* (Rohm and Haas Co, Bristol, Pa., USA). **Chromatographische Trennung eines nichtionogenen oberflächenaktiven Polyäthers. (J. Physic. Chem. **62**, 1096–1101, 1958.)

Ein Addukt von 9,7 Mol Äthylenoxyd (ÄO) an p — *t*, *t*-Oktylphenol mit statistischer Verteilung der Zahl der ÄO-Gruppen pro Molekül wurde durch Säulenchromatographie an Kieselsäure mit Chloroform-Azetongemischen als Eluiermittel in die einzelnen Komponenten – mit 2 bis 13 ÄO-Gruppen pro Molekül – getrennt. Die mengenmäßige Aufteilung auf die einzelnen Komponenten entsprach mit guter Annäherung einer *Poisson*schen Verteilung. *H. Lange* (Düsseldorf)

Idelson, M.* u. *E. R. Blout* (Labs. of Children Cancer Res. Found., Boston, Mass., USA). **Darstellung und Änderung der optischen Drehung von hochmolekularer Poly-α,L-Glutaminsäure. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4631–4634, 1958.)

Es wird eine Methode zur Darstellung von Poly-α,L-Glutaminsäure beschrieben. Der Polymerisationsgrad liegt über 500. Die Details der Synthese entnehme man der Originalarbeit. Die Änderung der optischen Drehung in Wasser, die durch den unterschiedlichen Ionisationsgrad der polymeren Glutaminsäure bewirkt wird, wird gemessen. Die Änderung des Ionisationsgrades wird durch Milieu's von verschiedenem p_H erhalten. Es ergab sich, daß die Änderung der optischen Drehung unter den genannten Bedingungen qualitativ derjenigen Änderung gleichkommt, die auch bei Denaturierung von Proteinen gefunden wird. *W. Stamm* (Basel)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Gruoner, S*, **Vergleich der Wollfeinheitsmessung zwischen Lanameter und Air-Flow-Gerät. (Melliand Textilber. **39**, 1207–1210, 1958.)

Der Verfasser findet an Hand einer vergleichenden statistischen Prüfung der Meßergebnisse, daß das Air-Flow-Gerät der Wool Research Association (Leeds), welches nach einem ähnlichen Prinzip wie das Micronair-Gerät der Sheffield Corp./USA arbeitet, dem Lanameter (mikroskopisches Verfahren) bei laufenden Untersuchungen überlegen sei. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Hummel, G.* (Inst. für angew. Mikroskopie, Photographie und Kinematographie, München). **Herstellung von Textil-Mikrotomschnitten mit neuen Bettungssubstanzen. (Reyon 8, 801–807, 1958.)

Für Mikrotomschnitte, insbesondere von Geweben, Gewirken, Teppichen usw., werden bestimmte polymerisationsfähige Stoffe als Einbettungsmittel empfohlen, die nach dem Einbetten des zu prüfenden Materials ein verhältnismäßig weiches Polymerisat ergeben bzw. durch Anwendung geeigneter Mischungsverhältnisse brauchbare Konsistenz des Präparates ergeben; die Härte muß um so höher ausfallen, je dünner

der Schnitt sein soll. Die Technik der Benutzung von Leguval T 80 (weicher), Leguval T 30 (Gemisch aus ungesättigten Polyestern und Styrol, das härtere Polymerisate ergibt), Plexigum P 7469 (aus Methacrylsäurebutylester) und Plexigum P 7466 (aus Methacrylsäuremethylester) wird eingehend beschrieben. Die Plexigum-Präparate besitzen besonders gutes Netzvermögen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Ueberreiter, K.* und *H.-J. Orthmann* (Fritz-Haber-Inst., Berlin-Dahlem). **Die Messung des Schmelzpunktes oder der Fließtemperatur von Polymeren mit einem Schmelzpunktautografen. (Kunststoffe **48**, 525–530, 1958.)

Im Schmelzpunktautografen werden makromolekulare Stoffe zwischen zwei Deckgläschen unter leichtem Druck langsam erwärmt. Das Zusammenfließen der Substanzteilchen unmittelbar nach Beginn des Schmelzens wird dadurch wesentlich beschleunigt. Gleichzeitig wird die Lichtdurchlässigkeit automatisch gemessen, wobei sich der Schmelzpunkt gut abzeichnet.

Bei glasigen Polymeren kann auch die Fließtemperatur genau bestimmt werden. Dadurch ist es möglich, das Molekulargewicht abzuschätzen.

Der Aufbau des Autografen und seine Handhabung werden eingehender beschrieben. An einigen Beispielen wird der Verlauf der Messungen an Mikro- und Makromolekülen und die Abschätzung des Molekulargewichtes erläutert.

A. Giller (Wiesbaden)

Lang, H. J., E. Frieden* u. *E. Grunwald* (Chem. Dept. of Florida State Univ., Tallahassee, Fla., USA). **Eine genaue potentiometrische Methode zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Anwendung auf die durch γ-Chymotrypsin aktivierte Hydrolyse von Methylhippurat. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4923–4928, 1958.)

Diese Methode kann angewendet werden, wenn durch die enzymatische Tätigkeit Säure produziert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dann dadurch festgestellt, indem man die p_H-Änderung über die Zeit mißt. In der Arbeit wird die Anwendung dieser Methode auf die Methylhippurathydrolyse beschrieben. Die Abhängigkeit dieser Reaktion von der Substratkonzentration folgt der *Michaelis-Menten*-Regel. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber bei konstantem p_H und bei konstanter Substratkonzentration nicht genau proportional der Enzymkonzentration. Möglicherweise kommt diese Abweichung dadurch zustande, daß das Chymotrypsin sich in der Lösung assoziiert. Durch Natrium-, Kalium- und Kalziumchlorid wird die Reaktionsgeschwindigkeit in qualitativ verschiedener Weise beeinflußt. Die Zunahme der Pufferkonzentration erniedrigt die Reaktionsgeschwindigkeit etwas. Bei $p_H = 8{,}06$ verläuft die Reaktion etwas schneller als bei $p_H = 8{,}18$. Die Kinetik der Inaktivierung wird über einen begrenzten Zeitbereich hin untersucht.

W. Stamm (Basel)

Borris, B. v. †* und *G. Langner* (Rhein.-Westf. Inst. f. Übermikroskopie, Düsseldorf). **Ein zweistufiges, permanentmagnetisches Projektivsystem für Elektronenmikroskopie. (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 30–37, 1958.)

Als Vorrichtung zu elektronenoptischer Nachvergrößerung wurde wegen erörterter Vorteile (vor allem Ersparung einer weiteren Linsenstromversorgung) eine für zweistufige Instrumentarien (s. Kolloid-Z. **114**, 164, 1949) verwendete zweilinsige Anordnung aus einem axial verschiebbaren Polschuhpaar und einer Polschuhlinse veränderlicher Spaltbreite konstruiert, welche sich zusammen mit der beschriebenen instrumentellen Anordnung besonders für Elektronen-Spiegel- und Emissionselektronenmikroskope eignet. Die Einrichtung ermöglicht eine regulierbare Nachvergrößerung von 40- bis 800fach und ergibt gute Übereinstimmung der gemessenen mit berechneten Werten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gemählich, M.* (Med. Univ.-Klinik Erlangen). **Beitrag zur Technik der intravitalen Auflichtmikroskopie. (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 1–12, 1958.)

Beschreibung einer Auflichteinrichtung zu idealer Vitaluntersuchung aus Ultropak, wärme-konstantem Operationstisch, Absaugvorrichtung, Aufsatzkamera, verschiedenen Beleuchtungseinrichtungen und weiterem Zubehör.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Walter, F.* (Wetzlar). **Eine neue Harz/Wachs-Einbettung für das Schneiden von Textilfasern, Kunststoff-, Cellophan- und dünnen Metallfolien mit dem Mikrotom. (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 53–54, 1958.)

Es wird in einer bei 75°–80° schmelzenden Mischung aus 5–6 Tl. Carnaubawachs + je 1 Tl. Candelilla- und Bienenwachs + je $1^1/_2$ Tl. Kolophonium und venezianischem Terpentin eingeschlossen (Vorsicht beim Erwärmen); abgekühlt wird $^1/_2$ Std. bei 25°–30°, dann 40 min bei Zimmertemperatur. Längeres Liegen der Masse verschlechtert die Schneidekonsistenz.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wunderlich, H.* (Ürdingen/Rhein). **Blutzählkammern mit fluoreszierender Netzteilung für Fluoreszenzuntersuchungen. (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 47–49, 1958.)

Auf die Kammer aus fluoreszenzfreiem Material wird nach Abputzen mit Lederlappen ein Tropfen einer Lösung von 500 mg Anthracen in 100 ml Benzol gebracht; nach Verdunsten des Benzols wird mit sauberem Leinenlappen leicht abgerieben. Die mit dem Anthracen angereicherten Teilstriche fluoreszieren bei Blaulichtanregung, wenn die Manipulation nicht zu lange zurückliegt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schlote, Fr. W.* (Zool. Inst. d. Univ. Göttingen). **Durchfocusaufnahmen mit dem Übermikroskop Modell 1940 von Siemens und Halske. (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 38–46, 1958.)

Zur Steigerung der Leistungsfähigkeit des Instruments ohne Projektivrevolver, mit nur einer Einplattenschleuse und Einstellung der Linsenströme durch kontinuierlich arbeitenden Regler wurde für biologische Untersuchung von Dünnschnitten eine Filmkassette für 4 Aufnahmen entworfen, die beschrieben und abgebildet wird. Ferner wird die Linsenstromreglung auf die hier genau geschilderten Rastenschalter umgestellt, welche mit Abgriffen von Festwiderständen aus oxydiertem Konstantan verbunden sind; durch Anwendung einer Strahlspannung verringert sich die Zahl der erforderlichen Abgriffe sehr. Die Genauigkeit der gut reproduzierbaren Vergrößerungen errechnet sich zu weniger als 5% der Ablesungen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Berbalk, H.* (Inst. f. org. Chemie d. Techn. Hochsch. Wien, Österreich). **Ein einfaches Gerät zur R_F-Bestimmung. (Monatsh. Chem. **89**, 548 bis 550, 1958.)

Der Quotient aus Laufweite der Substanz und Lösungsmittelfront, der den untersuchten Stoff charakterisiert, wurde bisher durch Ausmessen der Papierchromatogramme bestimmt. Das angegebene, sehr einfach gebaute Instrument gestattet es, die R_F-Werte an einem Millivoltmeter direkt abzulesen, wenn eine Schleifschiene einmal auf die Lösungsmittelfront und dann auf den Fleckenschwerpunkt geschoben wird. Messungen – auch bei Durchlaufchromatogrammen – können für Lösungsmittellaufweiten von 10–200 cm durchgeführt werden. *H. Barthel* (Frankfurt a. M.)

Cram, K. H.* und *J. G. Whitwell* (Princeton, N. J., USA). **Vergleichende Prüfung der Methoden zur Ermittlung der spezifischen Viskosität aus Bestimmungen der Viskosität in nicht-Newtonischen Zuständen. (Text. Res. J. **28**, 849–860, 1958.)

Feine Unterschiede in der Cuën-Viskosität von Lösungen schwach abgebauter Zellulosen können nur in speziellen Rotationsviskosimetern bei extrem geringer Schubspannung sicher nachgewiesen werden, während dies bei Benutzung von Kapillarviskosimetern, bei denen erheblich höhere Schubspannungen vorkommen, kaum mehr möglich ist. Die Brauchbarkeit verschiedener Berechnungsmethoden (Gleichung von *Martin*, Methode von *Hall* u. *Fuoss* und andere) wird geprüft.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Deschler, O.* **Zur Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades von natürlichen und regenerierten Zellulosen (II). (Textil-Praxis **13**, 927–932, 1958.)

Es werden Vorschläge für eine bequeme Berechnung sowohl des Durchschnittspolymerisationsgrades (DP) wie auch des *Eisenhut*schen Schädigungsfaktors gegeben. Das Verhältnis der Viskositäten von Zelluloselösungen in Cuoxam und in Cuën wird als abhängig sowohl vom DP als auch von der Zellulosekonzentration bezeichnet.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Remington, W. J.* u. *R. Pariser* (E. I. du Pont de Nemours u. Co., Inc., Wilmington, Del. USA). **Neue Apparatur zur Bestimmung der Zell-Struktur von Zellmaterialien. (Rubber World **138**, 261–264, 1958.)

Eine neue Apparatur, die es ermöglicht, die Volumenprozente von offenen und geschlossenen Zellen in festen und biegsamen Schaummaterialien zu bestimmen, wird beschrieben. Die Bestimmung dauert nur wenige Minuten und erfordert nur drei einfache Berechnungen. Der Test wurde auf verschiedene Typen von Schaumstoffen angewendet, z. B. solche aus Urethanen, Polystyrolen, Vinylverbindungen, Neoprenen und anderen synthetischen und natürlichen Gummisorten.
T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Jeannerat, R.* u. *F. Grün* (Physikal.-chem. Anstalt der Univ. Basel, Schweiz). **Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Tristearin in Triolein nach der Kapillarmethode. (Helv. Chim. Acta **41**, 1304–1309, 1958.)

Der Diffusionskoeffizient von Tristearin in Triolein wurde bei 21 °C nach der Kapillarmethode bestimmt. Die Konzentration der ^{14}C-markierten diffundierenden Substanz wurde durch Trockenverbrennung des Tristearin-Trioleingemisches nach der Diffusion und anschließender Aktivitätsmessung des ausgefällten Bariumcarbonates bestimmt. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten sind weniger auf besondere Eigenschaften des Diffusionsmediums oder der Größe der Diffusionskonstanten zurückzuführen als auf die Methode der Konzentrationsbestimmung. Wahrscheinlich ist das nach der Verbrennung ausgefällte Bariumcarbonat bezüglich ^{14}C inhomogen.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Zillig, W.* u. *H. Hölzel* (Max-Planck-Inst. f. Biochemie, München). **Ein einfacher Fibrationshomogenisator für den Aufschluß von Mikroorganismen und die Zerkleinerung von Einzelpartikeln in Suspension oder trockenem Zustand. (Z. physiol. Chem. **312**, 140–143, 1958.)

Beschreibung einer einfachen und zuverlässig arbeitenden Apparatur zur Zerkleinerung von Mikroorganismen, Gewebskulturzellen und Partikeln verschiedener Art in Suspension oder im trockenen Zustand. Hierbei wird das Versuchsgut mit einer bestimmten Menge von Glasperlen in einem geschlossenen V2A-Becher bei beliebiger, konstanter Temperatur für kurze Zeit mit einer Frequenz von etwa 50 hz und einem Hub von 0,5 bis 2 cm in vertikale Schwingungen versetzt. Durch die hierbei auftretenden erheblichen mechanischen Kräfte werden die Zellmembranen geöffnet, was den Austritt des Zellinhaltes ins Medium veranlaßt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hannig, K.* (Max-Planck-Inst. f. Eiweiß- u. Lederforschg., München). **Die präparative kontinuierliche Ablenkungselektrophorese. (Clin. Chim. Acta **3**, 10–16, 1958.)

Methode und Apparatur zur kontinuierlichen Trennung von Stoffgemischen auf Filtrierkarton durch Ablenkung im elektrischen Feld werden beschrieben. Bei dem hier angewandten Verfahren konnte die Durchsatzleistung gegenüber den bisher verwendeten Anordnungen auf Filtrierpapier als Elektrophoreseträger um das Zehn- bis Zwanzigfache gesteigert werden. Die *Joule*sche Wärme wird durch Beblasen der einen Seite des Trägers mit einem auf — 10° bis — 20° gekühlten Luft- oder Gasstrom abgeführt, während gleichzeitig Flüssigkeit entsprechend der erfolgten Verdampfung von der anderen Seite aufkondensiert wird. Die Trennschärfe der Anordnung wird an Beispielen der Trennung von Farbstoffgemischen und von Serum veranschaulicht. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Tiselius, A.* (Biochem. Inst., Univ. of Uppsala, Schweden). **Elektrophorese in der Vergangenheit, Gegenwart und in der Zukunft. (Clin. Chim. Acta **3**, 1–9, 1958.)

Übersichtsbericht. 19 Literaturhinweise.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Uriel, J.* (Serv. de Chimie Microbienne, Inst. Pasteur, Paris, Frankreich). **Die Reaktionen zur Charakterisierung der Bestandteile biologischer Flüssigkeiten nach der Elektrophorese in Agar-Agar. (Clin. Chim. Acta **3**, 17–23, 1958.)

Es wird das Verfahren der Kombination von Elektrophorese in Agar-Agar mit den immunologischen und chemischen Reaktionen zur Charakterisierung der Komponenten beschrieben. Dieses bietet ein dreifaches Kriterium für jeden einzelnen

Konstituenten: elektrophoretische Beweglichkeit, immunochemische Spezifität und chemische Zusammensetzung. Vor- und Nachteile dieser Methode werden diskutiert, besonders hinsichtlich anderer Möglichkeiten zur Zonenelektrophorese (Papier, Stärke, etc.), auch werden ihre Anwendungsmöglichkeiten für Forschung und Proteinanalyse betrachtet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Balle-Helaers, E.* (Laboratoire d'Analyses Medicales, Bruxelles, Belgien). **Polarographische Bestimmung elektrophoretischer Fraktionen. (Clin. Chim. Acta **3**, 51–56, 1958.)

Liegt ein bestimmtes Protein nur in sehr geringen Konzentrationen vor, so ist die Höhe der *Brdička*-Welle auf polarographischen Diagrammen seiner Konzentration direkt proportional. Untersucht wurde das polarographische Verhalten elektrophoretischer Fraktionen von 10 mm^3 Serum vor und nach der Anfärbung vor und nach der Alkalidenaturierung. Auch diese Methode läßt sich ausbauen zu einer direkten, genauen und empfindlichen Titration im Konzentrationsbereich zwischen 5 und 150 μg pro cm^3 des Trägerelektrolyten, wenn die Eichung mit drei Fraktionen vorgenommen wird, die identischen Vorbehandlungen unterworfen waren. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bird, R.* u. *D. Jackson* (Dept. of Endocrinology, New End Hosp., London N. W. 3, Großbritannien). **Nachweis von Thyroglobulin bei Gegenwart anderer Proteine durch die Präcipitinreaktion. (Nature **181**, 1405, 1958.)

Es wurde versucht, die Präcipitinreaktion bei einer immuno-elektrophoretischen Methode zum Nachweis von Thyroglobulin in Gegenwart anderer Proteine heranzuziehen. Das Ergebnis war befriedigend. Eingehende methodische Vorschriften werden angegeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hoffmann, K., L. Schlampu, F. Gläser.* **Wassergehalt von Textilien und Ultrarot-Reflexion. (Melliand Textilber. **39**, 1157–1160, 1958.)

Der Quotient der Remissionen bei 1,96 und 1,7 μ ist eine monodrome Funktion des Wassergehaltes sowohl bei Leder wie bei Leinen, Papier, Flausch und Wolle. Es wird eine geeignete Meßanordnung beschrieben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Glynn, M. V.* (Geelong, Victoria, Australien). **Eine Methode der Bestimmung des Schwefelgehaltes in Wolle. (Text. Res. J. **28**, 744–746, 1958.)

Die auf der Naßverbrennung mittels eines Gemisches aus Perchlorsäure und Salpetersäure aufgebaute Methode der Schwefelbestimmung (als Sulfat, gravimetrisch) ergibt gut mit der üblichen Methode übereinstimmende Resultate auch dann, wenn Behandlungen der Wolle mit Alkali bzw. Cyankali vorgenommen worden waren.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Avi-Dor, Y.* u. *R. Lipkin* (Israel Inst. for Biol. Res., New Ziona, Israel). **Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von reduziertem Glutathion. (J. Biol. Chem. **233**, 69–72, 1958.)

Mercaptane bilden mit Fluoro-Brenztraubensäure Verbindungen, die eine Absorptionsbande um 300 mμ besitzen. Mit α- oder β-Thiolen, die keine freie Aminogruppe haben, bildet Fluoro-Brenztraubensäure eine Absorptionsbande zwischen 265 und 275 mμ, die aber nicht sehr ausgeprägt ist. Zusatz von Borat zu der Mischung Thiole-Fluorobrenztraubensäure verschiebt die Absorptionsbande in den Bereich um 290 mμ, wobei auch eine starke Zunahme der Absorption eintritt.

Dieser stark absorbierende Boratkomplex wird zur Glutathionbestimmung verwendet. Zwischen dem auf diese Weise hergestellten Glutathionkomplex und dem entsprechenden Cysteinkomplex bestehen spektrale Unterschiede. Diese erlauben es, Glutathion und Cystein auch in einer Mischung der beiden Stoffe einzeln zu bestimmen. – Zum Schluß der Arbeit wird noch der Reaktionsmechanismus diskutiert. *W. Stamm* (Basel)

Kovács, E.* (Stiftung zur Erforschung der spinalen Kinderlähmung, Univ.-Krankenhaus, Hamburg). **Eine Methode zur schnellen Lösung von Zellen mit anschließender Bestimmung des Gesamtprotein- und Nukleinsäuregehaltes von Gewebekulturen. (Arch. Biochem. Biophys. **76**, 546–547, 1958.)

Die beschriebene Methode beruht auf den proteolytischen und cytolytischen Eigenschaften von Harnstoff und Desoxycholat und der geringen Absorption des Harnstoffs im niederen UV-Bereich. Die Lösung der Gewebe geht sehr rasch vonstatten, und die Lysate eignen sich gut zur direkten Bestimmung von Protein-, Phosphat- und Nukleinsäuregehalt. Die geeigneten Bedingungen zur Aufbewahrung von Reagenslösungen und Lysaten werden mitgeteilt. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

McLaughlin, J.* jr., *T. J. Kaniecki* u. *I. Gray* (Dept. of Chem., Walter Reed Army Inst. of Res., Washington, D. C., USA). **Bestimmung von Corticosteron und 17-Hydroxy-corticosteron im menschlichen Plasma. (Anal. Chem. **30**, 1517–1521, 1958.)

Die Beschreibung einer Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Corticosteron und 17-Hydroxy-corticosteron im menschlichen Plasma wird gegeben. Nach Extraktion des Plasmas mit Chloroform wird der Extrakt getrocknet und über eine Silicagelsäule chromatographiert. Je nach Äthylalkoholgehalt des Chloroforms werden verschiedene Steroide aus der Säule eluiert und mit konzentrierter Schwefelsäure direkt extrahiert. Die Schwefelsäure-induzierte Fluoreszenz wird mit einem *Farrand*-Fluorimeter gemessen.

Mit Standardsteroidlösungen und ungebrauchten Säulen erhaltene Daten erlauben die Berechnung der pro γ Steroid erhaltenen Fluoreszenz und den Prozentsatz der Trennung von Corticosteron und 17-Hydroxy-corticosteron in den Äthanol-Chloroform-Fraktionen. Es lassen sich weiterhin Gleichungen ableiten, mit denen die Konzentration von Corticosteron und 17-Hydroxy-corticosteron in menschlichen Plasmapräparaten berechnet werden kann. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Tourtellotte, W. W., J. A. Parker, R. E. Alving* u. *R. N. Dejong* (Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich., USA). **Bestimmung des Gesamtproteingehaltes im Liquor durch eine Ultramikro-Kjeldahl-Methode. (Anal. Chem. **30**, 1563–1566, 1958.)

Die *Kjeldahl*sche Methode zur Bestimmung des Proteinstickstoffs wurde für Ultramikrobestimmungen im Liquor verfeinert. Der Auszug wird mit einer wasserfreien Lösung, die Quecksilber und Selen enthält, im gleichen Gefäß ausgeführt, in dem auch das Protein ausgefällt wird. Zur Be-

stimmung sind nur 1,0 ml Cerebrospinalflüssigkeit erforderlich. Noch 28 γ Protein, entsprechend etwa 4 γ Stickstoff, werden erfaßt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Feigl, F., V. Gentil* und *E. Jungreis* (Rio de Janeiro, Brasilien). **Die Anwendung von Verfärbungstesten bei der Untersuchung von synthetischen Fasern. (Text. Res. J. 28, 892–894, 1958.)

Es wird ein hochempfindlicher qualitativer N-Nachweis beschrieben, der für kurze Faserstückchen brauchbar ist. Durch Verbrennung unter Benutzung von MnO_2 wird etwas salpetrige Säure gebildet; diese wird mittels eines Reagenzpapieres nachgewiesen, das durch Tränken von Filterpapier mit einer Lösung von Sulfanilsäure und α-Naphthylamin in 30%iger Essigsäure erhalten wird. Faser aus Polyacrylnitril kann mittels der pyrolytischen Rhodanwasserstoffsäurebildung nachgewiesen werden (das Reagenzpapier enthält $FeCl_3$).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Henry, J., C. Sobel* u. *N. Chiamori* (Bio-Science Res. Found., Los Angeles 25, Cal., USA.) **Bestimmung des Eisengehaltes des Serums und Bindungsvermögens für Eisen. (Clin. chim. Acta 3, 523–530, 1958.)

Beschreibung einer Bestimmungsmethode für den Eisengehalt des Serums. Hierbei wird das Eisen vom Protein abgespalten und nach Fällung der Proteine durch heiße Trichloressigsäure in der überstehenden Lösung durch Hydrazinsulfat reduziert. Nach Reaktion des Eisen-II-Ions mit dem wasserlöslichen, sulfonierten Derivat von Bathophenanthrolin erfolgt seine Bestimmung durch Absorptionsmessungen. Weiter wurde die Methode von *Peters* u. Mitarb. (J. Lab. Clin. Med. 48, 274, 1956) zur Bestimmung des Eisen-Bindungsvermögens modifiziert. Die Stabilität des Serum-Eisenbindungsvermögens bei Raum- und Kühlschranktemperatur wurde verfolgt. Die Meßdaten werden angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Natta, G., F. Danusso* u. *G. Moraglio* (Instituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, Italien). **Über die volumetrische Bestimmung des Kristallinitätsgrades isotaktischer Polystyrole. (Makromol. Chem. 28, 166–172, 1958.)

Die dialatometrische Kurve und volumetrische Vergleichsdaten wurden für ein isotaktisches und ein ataktisches Polystyrol bestimmt. Durch Extrapolierung der experimentellen Daten und Heranziehung einiger empirischer Voraussetzungen wurde die theoretische dilatometrische Kurve für ein vollständig kristallines Polystyrol berechnet. Aus dieser Funktion und experimentellen Daten wird eine Formel zur näherungsweisen Bestimmung des Kristallinitätsgrades isotaktischer Polystyrole durch eine Dichtebestimmung abgeleitet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Helf, S., T. C. Castorina, C. G. White* u. *R. J. Graybush* (Chem. Res. Lab., Picatinny Arsenal, Dover, N.J., USA). **Zählrohrmethode zur Bestimmung von markierter Sulfatverunreinigung in Nitrozellulose. (Anal. Chem. 28, 1465–1468, 1956.)

Zur analytischen Erfassung geringer Mengen von aus dem Nitriersäuregemisch stammenden Sulfatverunreinigungen in Nitrozellulose, die als H_2SO_4 okkludiert, bzw. als Schwefelsäureester vorliegen können, werden zwei Tracermethoden vorgeschlagen, die voraussetzen, daß dem Nitriersäuregemisch vor der Einwirkung auf Zellulose bestimmte Mengen an $H_2{}^{35}SO_4$ zugesetzt werden. Im einen Falle wird die ^{35}S-Aktivität des Präparates in einem ausgewogenen Film beliebiger Dicke von bestimmter Fläche unter Verwendung eines fensterlosen Gasstrom-Propotrionalzählrohrs bestimmt, im anderen löst man eine bestimmte Menge an Nitrozellulose in einem „flüssigen Phosphor", einer Toluollösung von 2,5-Diphenyloxazol der Konzentration 4 g/l und bestimmt ihre Aktivität mit einem Flüssigkeits-Szintillationszähler. Der letzteren Methode wird aus einer Reihe von Gründen der Vorzug gegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Swann, M. H.* u. *D. J. Weil* (Paint and Chem. Lab., Aberdeen Proving Ground, Md., USA). **Kolorimetrische Bestimmung von Phenolharzen. (Anal. Chem. 28, 1463–1465, 1956.)

Die Salpetrigsäurereaktion auf Phenole wurde für die Analyse von Phenol-Aldehyd-Kondensationsharzen in Lacken und anderen Anstrichmitteln modifiziert. Diese ergeben in wasserunlöslichen Lösungsmitteln, wie z. B. Butylacetat oder 1-Hexanol, bei Zusatz von freier HNO_2 eine intensive Gelbfärbung, die spezifisch und gut reproduzierbar ist. Man kann sie zur quantitativen Bestimmung ausnützen, wenn die Zusammensetzung der vorliegenden Phenol-Aldehyd-Kondensationsharze bekannt ist. Die Farbreaktion versagt bei Epoxydharzen, bei denen Bisphenole das Ausgangsmaterial bilden. Die Methode wurde an kalt- und heißhärtenden Phenol-Aldehyd-Kondensationsharzen, an p-Phenylphenol-Formaldehydharzen sowie an einer Reihe substituierter Phenole und einem Lack aus trocknenden Ölen und p-Phenylphenol-Formaldehydharzen erfolgreich getestet. Es ergab sich dabei, daß jedes Harz und sein zugehöriges Phenol bei etwa 422,5 mμ identisches Absorptionsvermögen zeigen, in den übrigen Wellenlängenbereichen dagegen voneinander abweichen. Eine qualitative Reaktion auf p-Phenylphenol-Formaldehydharze wird beschrieben. Diese erzeugen grüne Färbung in Methylisobutylketon bei tropfenweisem Eintragen in alkoholische KOH-Lösung nach Zusatz einer Pyridin-Lösung von $FeCl_3$. Die bei der Lösung dieser Harze in kalter konzentrierter H_2SO_4 gleichfalls entstehende Grünfärbung kann dagegen bei Vorliegen größerer Mengen anderer Harze überdeckt werden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Woernly, D. L., C, Carruthers, K. Lilga* u. *F. C. Wissler* (Depts. of Biophys. and Biochem. Res., Roswell Park Memorial Inst., Buffalo, N. Y., USA). **Direkte emissionsspektrographische Analyse von Calcium in Lösungen und Suspensionen von biologischen Substanzen. (Arch. Biochem. Biophys. 77, 147–157, 1958.)

Es wurde eine direkte und ziemlich genaue spektrographische Methode zur Analyse von Calcium im menschlichen Serum, sonstigen biologischen Flüssigkeiten und Zellen entwickelt. Dabei ist lediglich erforderlich, daß das biologische Material vor dem Zersprühen zwischen Kupferelektroden gleichförmig in einer Standardlösung verteilt wird. Für eine Analyse genügen Substanzmengen von 0,1 ml. Möglicherweise lassen sich nach dieser Methode auch andere biologische Flüssigkeiten der verschiedensten Art quantitativ auf ihren Gehalt an metallischen Elementen analysieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Coplan, N. J. (Dedham, Mass., USA). **Eine Untersuchung über die Mischungsverhältnisse in wollhaltigen textilen Gebilden. IV. Teil: Einige analytische Methoden zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses.** (Text. Res. J. 28, 956–964, 1958.)

Es handelt sich um die Bestimmung des Mischungsverhältnisses in kleinsten Proben (Garnabschnitten), deren Gewicht für chemische Methoden nicht ausreicht. Als brauchbar ergab sich die Bestimmung des Anteils einer Anzahl schwebender Faserbündel (jedes in Knotenform) in den verschiedenen Abschnitten eines sehr hohen Flüssigkeitszylinders mit Dichtegradient (CCl_4-Xylol-Mischungen), ferner die Bestimmung der optischen Dichte von Lösungen der Faserbündel. Bei der Benutzung der ersten der beiden Methoden zeigt der Grad der Steilheit der Geraden, die man bei Darstellung der Summenkurve mittels Wahrscheinlichkeitspapier erhält, daß keine theoretische zufällige, sondern eine abweichende Verteilung vorliegt (entsprechend den mikroskopischen Befunden des II. Teils). *A. Sippel* (Freiburg)

*Lennox, F. G., Wool Text. Res. Lab. (C.S.I.R.O., Parkville [Melbourne], Victoria, Australien). **Versuche, Wolle durch Amidierung zu vernetzen. II. Die Untersuchung der Wolle durch Extraktion mittels alkalischer Lösungen von Salzen der Thioglykolsäure.** (Text. Res. J. 28, 949, 1958.)

(Siehe *J. A. Mclaren*, Text. Res. J. 28, 946/8, 1958.) Die Ausführung der in der vorangegangenen Veröffentlichung besprochenen Methode der Prüfung mit alkalischen Lösungen von Salzen der Thioglykolsäure wird im einzelnen beschrieben.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Decker, P. (Physiol. Inst., Tierärztl. Hochsch. Hannover). **R_C-Werte, auf eine Homologenreihe von Eichsubstanzen bezogene R_f-Werte, als reproduzible Konstanten bei der Dokumentation in der Papierchromatographie und ihre Verwendung zur Elimination von Gradienteneffekten und zur Konstitutionsaufklärung aus R_f-Werten.** (Naturwiss. 45, 464–465, 1958.)

Durch Chromatogramme mit diagonaler Startlinie wird gezeigt, wie die Beweglichkeit einer Substanz von Zeit und Ort auf dem Papier nicht unabhängig ist. Man kann also nicht R_M-Werte als lineare Funktionen der Logarithmen der Verteilungsfunktionen der mobilen und stationären Phase auffassen. Vielmehr weisen chemische Zusammensetzung und Mengenverhältnis der Phasen an allen Stellen des Papierchromatogramms stetige Änderungen auf. Setzt man aber die Additivität der R_M-Werte voraus, so ist der Phasengradient und (bei nicht zu hohen R_f-Werten) der chemische Gradient zu eliminieren; dabei lassen sich die Beweglichkeiten auf einer R_C-Skala messen, ferner in Rundfilterchromatogrammen mit ihrer Hilfe die R_f-Werte erhalten. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

*Prusíková, M. (Forsch.-Anst. f. Endokrinologie, Prag). **Neue Systeme zur Trennung der Corticosteroide durch Papier-Chromatographie.** (Naturwiss. 45, 466–467, 1958.)

Besonders scharfe Trennung von reinen Corticosteroiden sowie Harnextrakten ermöglichen die Systeme Äthylen- bzw. Propylenglykol gegen Tetrachloräthan, für welche hier mit 8 verschiedenen Steroiden die R_f-Werte mitgeteilt werden.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

*Anonym. **Thermoelastische Formbarkeit von Polyäthylen.** (Kunststoffe 48, 402–404, 1958.)

Zur Ermittlung des Warmverformungsverhaltens von Polyäthylen-weich wurden am Institut für Kunststoffverarbeitung an der Technischen Hochschule Aachen Formungs- und Rückformungsversuche an Polyäthylenplatten durchgeführt und das Warmrückverhalten von Polyäthylen-weich untersucht. Aufbau und Durchführung der Versuche werden beschrieben und die erzielten Ergebnisse besprochen. *A. Giller* (Wiesbaden)

*Baumann, H. (Frankenthal/Pfalz). **Eigenschaften geschäumter kalthärtender Harnstoff-Formaldehydharze. II. Teil.** (Kunststoffe 48, 406 bis 408, 1958.)

Die geschäumten kalthärtenden Harnstoff-Formaldehydharze gehören zu den schwer brennbaren Materialien und leiten einen entstandenen Brand nicht weiter. Unklar ist, ob bei Zersetzung bei höherer Temperatur brennbare Gase abgespalten werden. Einige Erfahrungen bei Brandversuchen werden mitgeteilt. Weiterhin werden Schallabsorptionsmessungen nach DIN 52212 beschrieben und der Einfluß des Austrocknungszustandes, der Perforation und von Luftpolstern untersucht. Die Durchlässigkeit für Strahlen wurde mit Blei oder Kadmium enthaltenden Schaumproben geprüft. *A. Giller* (Wiesbaden)

*König, H.-J. (Casella Farbw., Frankfurt a. M.). **Herstellung, Prüfung und Eigenschaften melaminharzvergüteter Schichtpreßstoffe für dekorative Verwendung.** (Kunststoffe 48, 513–522, 1958.)

Nach einer Übersicht über die in Frage kommenden Rohstoffe und deren Eigenschaften werden die erforderlichen Arbeitseinrichtungen und Verarbeitungsverfahren eingehend beschrieben. Ausführlich wird auf die zur Beurteilung der Schichtstoffe angewandten Prüfmethoden eingegangen.
A. Giller (Wiesbaden)

*Carey, R. H. (Bakelite Co., Div. of Union Carbide Corp., Bound Brook, N. J., USA). **Dehnungs- und Bruchfestigkeit von Polyäthylenharzen unter mechanischer Beanspruchung.** (Industr. Eng. Chem. 50, 1045–1048, 1958.)

Eine beträchtliche Anzahl von Bruchfestigkeitsdaten eines Polyäthylens hoher Dichte zeigt, daß Materialien mit einem Schmelzindex größer als 0,2 Dg./min. eine 1000stündige Beanspruchung von maximal 800 p. s. i. bei 60°C aushalten. Ist der Schmelzindex kleiner als 0,2 Dg./min, sind etwa 5000 Stunden oder mehr notwendig, um die Festigkeitsprüfungen technisch verwerten zu können. Das zeitabhängige Festigkeitsverhalten ist möglicherweise eine Funktion vom Molekulargewicht und dessen Verteilung. Die Kristallinität der Materialien bestimmt das Dehnverhalten. Die angewandten Techniken sind für Serienteste ungeeignet, da sie langwierig sind.
T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Chadwick, A. F., D. O. Barlow, A. A. D'Addieco u. J. G. Wallace (Electrochem. Dept., Wilmington, Del., USA). **Die Theorie und Praxis von kunstharzkatalysierter Epoxydation.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. 35, 355–358, 1958.)

Handelsübliche Polystyrol-Sulfonsäure-Kunstharze sind als Katalysatoren bei der Epoxydation

von ungesättigten Fettsäureestern mit Wasserstoffperoxyd und Essigsäure wirksam, weil sie die Persäurebildung katalysieren und unter geeigneten Bedingungen keine Nebenproduktbildung fördern. Spezielle Kunstharze von geringem Kettenverknüpfungsgrad liefern größtenteils Nebenprodukte. Ein dauerhafter Katalysator wurde aus einem speziellen Kunstharz mit niedrigem Metallgehalt erhalten. Ein kontinuierlicher Prozeß nach dem Kaskadenprinzip wurde im Labor durchgeführt. Das Problem der Wiederverwendung des Kunstharzes läßt sich am besten sowohl für den kontinuierlichen als auch für den Ansatzbetrieb lösen, wenn man 10 bis 15% Katalysator, gemessen am Estergewicht, benutzt und etwa 10% des Kunstharzes nach jedem Ansatz ersetzt. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Wood, W.* u. *J. Termini* (The Permutit Company, New York, N.Y., USA). **Die Stabilität von katalytisch wirkenden Ionenaustauscherharzen bei in-situ Epoxydationen. (J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 331–335, 1958.)

Die stark oxydierenden Bedingungen der Epoxydation verursachen eine Auflösung der Kettenverknüpfung in als Katalysatoren verwendeten Ionenaustauscherharzen. Dies macht sich durch Quellung und Auflösung des Harzes bemerkbar. Ein Minimum an metallischen Verunreinigungen (besonders Eisen), niedrige Wasserstoffperoxydkonzentration, niedrige Reaktionstemperaturen, ein Harz mit hohem Kettenverknüpfungsgrad und Zugabe von Komplexbildnern dienen zur Stabilisierung des Harzkatalysators. Die Stabilität des Harzes wird durch metallische Verunreinigungen am meisten beeinträchtigt, wobei der Metallgehalt des Harzes unter 0,005% liegen muß.
T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Benbow, J. J.* u. *D. J. C. Wood* (Imperial Chem. Ind. Ltd., Akers Res. Lab., The Frythe, Welwyn, Herts., Großbritannien). **Die Beziehung zwischen innerer Reibung und chemischer Struktur organischer Gläser. (Trans. Far. Soc. **54**, 1581–1587, 1958.)

Die innere Reibung einer Anzahl organischer Gläser wurde über einen weiten Frequenzbereich gemessen. Bei niedrigeren Frequenzen unterscheiden sich die Gläser voneinander durch das Ausmaß, in dem die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Frequenz den theoretischen Aussagen für einen *Maxwell*schen Körper genügt. Der Frequenzbereich, in dem diese Übereinstimmung beobachtet wird, kann qualitativ mit der effektiven Größe der Glasmoleküle verbunden werden, wobei eine intermolekulare Assoziation in Zweifel gezogen werden muß. Bei hohen Frequenzen nähert sich die innere Reibung jedes Glases einem bestimmten, frequenzunabhängigen Grenzwert, dessen Größe unter Berücksichtigung der Viskositätseigenschaften des Glases mit dem Flexibilitätsgrad der Glasmoleküle in Beziehung gebracht werden kann. Diese Betrachtungen lassen sich auch auf die innere Reibung von Hochpolymeren anwenden. Es wird gezeigt, daß die innere Reibung einer großen Anzahl von Substanzen unter Bedingungen, bei denen keine wahrnehmbare viskose Strömung auftritt, eine frequenzunabhängige Komponente aufweist.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Hillmer, K. H.* und *W. Scheele* (Kautschukinst. der T.H. Hannover). **Über den Abbau hochelastischer Polymerisate. 2. Mitt.: Der Abbau von Vulkanisaten aus Naturkautschuk unter der Einwirkung von Sauerstoff bei verschiedenen Dehnungsgraden und Temperaturen (II). (Kautschuk und Gummi **11**, WT 210–WT 214, 1958.)

Durch Versuche wurde festgestellt, daß bei gedehnten Kautschukvulkanisaten die Spannungsrelaxation unter Luft nicht allgemein, sondern nur in bestimmten Fällen als Vorgang 1. Ordnung wiedergegeben werden kann. Wie jetzt gezeigt wird, kann die Spannungsrelaxation in Sauerstoff als Vorgang 0. Ordnung dargestellt werden, wenn die Vulkanisate einer geeigneten Vorrelaxation unter Stickstoff unterworfen werden.

Nach Messung des Relaxationsverhaltens von acht verschiedenen, der Vorrelaxation unterworfenen Vulkanisaten beträgt die Aktivierungsenergie für den Abbau 29 Kcal/Mol. Es wird die Auffassung vertreten, daß das Wesentliche der Spannungsrelaxation von Schwefelvulkanisaten der oxydative Abbau der sulfidischen Brückenbindungen sein muß. *A. Giller* (Wiesbaden)

Kainradl, P.* u. *F. Händler* (Forschungsabt. der „Semperit" Österr.-Amerikan. Gummiwerke AG., Traiskirchen, N.-Österreich). **Messung der dynamischen Eigenschaften von Vulkanisaten. (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 193–WT 199, 1958; Forts. siehe: Kautschuk u. Gummi **11**, WT 222 bis WT 229, 1958.)

Der Autor gibt eine Übersicht über die gebräuchlichen Begriffe zur Beschreibung der dynamischen Eigenschaften von Kunststoffen und Vulkanisaten. Nach einer Ableitung und Erklärung des „Komplexen dynamischen Moduls" wird der Zusammenhang dieses Moduls mit den in der deutschen Gummiindustrie verwendeten Meßgrößen ausführlich behandelt. *M. Cherubim* (Hannover)

Anikanova, K. F., G. E. Betts, V. G. Zhakova, N. F. Komskaya, B. K. Karmin, L. S. Priss, M. M. Reznikovskiy, L. A. Chernikina* und *E. B. Sheteyn* (UdSSR). **SKI-Kautschuk, ein dem Naturkautschuk ähnliches Polyisopren. (Rubber Chem. Technol. **31**, 30–43, 1958; vgl. Kauchuk i Rezina Nr. 1, 4–44, 1947; vgl. auch Rubber Chem. Technol. **31**, 44 bis 48, 1958.)

In der Arbeit werden die Eigenschaften des SKI-Kautschuks, eines neuen synthetischen 1,4-Polyisoprens mit vorwiegender cis-Struktur mit den Eigenschaften anderer synthetischer Kautschuke und vor allem denen des Naturkautschuks verglichen. An Hand einer Reihe graphischer Darstellungen wird gezeigt, daß der SKI-Kautschuk in vielen seiner Eigenschaften, so dem plastischen und elastischen Verhalten, dem Vulkanisationsverhalten, dem Abrieb und den dynamischen Eigenschaften seiner Vulkanisate, dem Naturkautschuk sehr ähnlich ist. In einigen seiner Verhaltensweisen, so der geringen Klebrigkeit seiner Mischungen steht er allerdings anderen synthetischen Polymeren näher. *M. Cherubim* (Hannover)

Subbotin, S. A., V. V. Samoletova* u. *A. K. Znamenskaya* (Inst. für Synthese-Kautschuk-Forschung. UdSSR). **SKI-Kautschuk, ein neues Polyisopren. (Rubber Chem. Technol. **31**, 44–48, 1958; vgl. Khimicheskaya Prosyshlennost (Moskau), Nr. 7, 21–23, 1956; vgl. auch Rubber Chem. Technol. **21**, 30–43, 1958.)

Es wird ein Überblick über die Forschungen gegeben, die zur Entwicklung des SKI-Kautschuks führten, und es werden die wesentlichen Eigen-

schaften dieses neuen synthetischen Kautschuks beschrieben. Bei dem neuen Polymeren, das erstmals vor einigen Jahren von *A. A. Korotkov* und Mitarbeitern im Institut für Synthese-Kautschuk-Forschung synthetisiert wurde, handelt es sich um ein Polyisopren, das 90—95% – vorwiegend in cis-Stellung vorliegende – 1,4-Bindungen und nur 5 bis 10% 1,2- und 3,4-Bindungen enthält. Seine monomeren Bausteine sind head-to-tail verknüpft, und seine Seitengruppen (6–7%) sollen in erster Linie aus 3,4-Bindungen bestehen.

Beim Dehnen konnten kristalline Bereiche festgestellt werden. Die Ähnlichkeit der Struktur des SKI-Kautschuks mit der des Naturkautschuks bedingt – wie von den Autoren in einer Übersicht veranschaulicht wird – die zwar nicht völlige, aber doch in vielen Beziehungen vorhandene Ähnlichkeit der Eigenschaften dieser beiden Kautschuktypen. *M. Cherubim* (Hannover)

Kainradl, P.* u. *F. Händler* (Forschungsabt. der „Semperit" Österr.-Amerikan. Gummiwerke AG., Traiskirchen, N.-Österreich). **Messung der dynamischen Eigenschaften von Vulkanisaten. (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 222–WT 229, 1958.)

In Fortsetzung früherer Ausführungen (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 193–WT 199, 1958) wird eine kritische Übersicht über die zur Zeit benutzten Prüfmethoden zur Messung der dynamischen Eigenschaften auf dem Gebiet der Gummi- und Kunststoff-Prüfung gegeben.

M. Cherubim (Hannover)

Stafford, W. E., J. B. Allcroft* u. *D. T. Sargent* (Rubber Regenerating Comp., LTD., Großbritannien). **Ein Beitrag zum Mechanismus der Devulkanisation. (Rubber Chem. Technol. **31**, 202–210, 1958; vgl. Rubber J. 132, 4, 1957.)

Die bei der Regenerierung von Natur-, Butyl- und GRS-Kautschuk beobachteten Veränderungen werden wiedergegeben und im Zusammenhang mit einer früheren Veröffentlichung (Rubber J. 130, 292, 1956) diskutiert. Während einige der im Verlaufe des Regenerierungsprozesses auftretenden Veränderungen in jedem Falle festgestellt wurden und für den Prozeß charakteristisch zu sein scheinen, sind andere Eigenschaftsänderungen – je nach den Zusätzen und der Vorbehandlung des Ausgangsvulkanisates – sehr unterschiedlich.

M. Cherubim (Hannover)

Hummel, D.* (IR-spektroskop. Labor. der Fa. R. Bosch GmbH., Stuttgart). **Die IR-spektroskopische Identifizierung von Kautschuk, Weich- und Hartgummi. (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 185 bis WT 190, 1958.)

Um Kautschuk- oder Gummiproben zu identifizieren, kann man physikalische Prüfungen (Dichte, Quellung in verschiedenen Lösungsmitteln usw.) heranziehen oder – bzw. und – chemische Reaktionen (Nachweis von Heteroatomen usw.) benutzen. Aber viele Reaktionen von Hochpolymeren sind wenig spezifisch und die direkten chemischen Untersuchungen sind oft mit Schwierigkeiten verbunden. Die Autoren benutzten daher – wie auch schon andere Analytiker vor ihnen (*Burchfield, Barnes, Dinsmore* u. *Smith, Harms*) – die Erfahrung, daß praktisch alle technisch verwendeten Kautschukarten charakteristische Pyrolyseprodukte bilden, zur Ausarbeitung einiger qualitativer Kautschukanalysen. Bei diesen Analysen gehen sie so vor, daß die Kautschuk- bzw. Vulkanisat-Proben zunächst entweder auf dem Walzwerk mastiziert ($^1/_2$ Std.) und anschließend in siedendem o-Dichlorbenzol (unter Stickstoff) gelöst werden, oder daß die Proben in einer einfachen Apparatur derart polymerisiert werden, daß dabei möglichst viele Monomeren entstehen. Bei der erstgenannten Abbaumethode, die zeitraubender ist, aber bessere Ergebnisse liefern soll, werden die nach Abdestillieren des o-Dichlorbenzols verbleibenden sirupösen Rückstände auf NaCl-Scheiben gestrichen und IR-spektroskopiert. Bei dem zweiten, pyrolytischen Verfahren untersucht man nach der thermischen Behandlung die Rückstände und Zersetzungsprodukte, vor allem auch die gasförmigen Pyrolyseprodukte im IR-Spektroskop. Die bei den verschiedenen Kautschuktypen, so bei Naturkautschuk-, Butylkautschuk-, Buna-S-, Perbunan N- und Neopren-Vulkanisaten, bei Silikongummi, Vulkollan und einigen Hartgummiarten auftretenden Abbauprodukte bzw. Rückstände und ihre charakteristischen zur Identifizierung geeigneten IR-Absorptionsbanden werden von den Autoren näher beschrieben. *M. Cherubim* (Hannover)

Gehman, S. D.* u. *C. S. Wilkonsin*, jr. (Beitrag Nr. 227 der Forschungsabt. der Goodyear Tire and Rubber Co., Akron, O., USA). **Biege-Prüfung von Gummi bei biaxialer Zugbeanspruchung. (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 215–WT 222, 1958.)

Da die Ergebnisse von Ermüdungsprüfungen bekanntlich für alle Materialien äußerst strukturabhängig sind, erschien es wünschenswert, die Ermüdungserscheinungen des Gummis bei biaxialen Zug- und Druckbeanspruchungen zu untersuchen, um so zu verhindern, daß sich permanent orientierte, zerreißfeste Strukturen bilden. Es wurde daher ein besonderes Prüfgerät entwickelt, das die Gummiproben wechselnden Biegebeanspruchungen aussetzt. Dadurch werden höchstwahrscheinlich bleibende Faserstrukturen vermieden und es tritt eine kleine Zugspannung senkrecht zur Richtung der vorübergehenden Faserorientierung auf. (Vgl. *Gehman, S. D.* und *R. P. Clifford*, Rubber Wld. **131**, 365, 1954.) Bei diesem Verfahren ist die Dauerbiegefestigkeit im Vergleich zur uniaxialen Dehnung um den Faktor 10 vermindert. Das beschriebene Gerät gestattet Messungen in einem großen Temperaturbereich, wobei die Genauigkeit der bei Messungen mit uniaxialer Dehnung entspricht. Bei Benutzung dieses Verfahrens ist die Hysteresis von Mischungen gut zu erkennen und es ist durch die gute Empfindlichkeit des Gerätes möglich, damit den Einfluß von Mischungsänderungen auf die Dauerbiegefestigkeit festzustellen.

M. Cherubim (Hannover)

Leonard, F., J. Nelson* u. *G. Brandes* (U.S. Army Prosthetics Res. Lab., Walter Reed Army Medical Center, Washington 12, D. C., USA). **Vulkanisierbare, gesättigte Acrylat-Elastomere. (Industr. Eng. Chem. **50**, 1053–1058, 1958.)

Zur Verwendung für Amputierten-Handschuhe wurde ein gesättigtes Acrylat-Elastomer hergestellt. Die Autoren beschreiben den Mechanismus der Kettenverknüpfung. Ferner werden die mechanischen und Oberflächeneigenschaften des Materials als Funktion der Härtung und als Funktion des Grades der Kettenverknüpfung diskutiert. Es wird eine Verbesserung der Oberflächeneigenschaften des Materials angegeben.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Miller, W. E.* (Dept. of Chem., The City Coll. New York, N.Y., USA). **Ionenaustauscherharze als Indikatoren. (Anal. Chem. **30**, 1462–1464, 1958.)

Gebräuchliche Ionenaustauscherharze werden mit Thymolblau, Bromkresolgrün und Phenolphthalein zu Säure-Base-Indikatoren umgesetzt. Der Kunstharzindikator wird für übliche Titrationen verwandt. Dabei bildet er eine von der Lösung, deren p_H gemessen wird, getrennte Phase. Die Titrationen lassen sich am besten durchführen, wenn Base zur Säure gegeben wird.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Bristow, G. M.* u. *W. F. Watson* (The British Rubber Producers' Res. Assoc., 48–56 Tewin Road, Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Beziehungen zwischen dem Quellungsgleichgewicht und der Viskosität von Naturgummi. (Trans. Far. Soc. **54**, 1567–1573, 1958.)

Es wird eine Beziehung zwischen den Grenzviskositätszahlen eines Gummipräparates in 21 Lösungsmitteln und den Quellungsgleichgewichten der Vernetzung des Gummis in den gleichen Lösungsmitteln gesucht. Die *Flory-Fox*sche Gleichung der Viskosität und die *Flory-Rehner*sche Quellungsgleichung werden auf diese Daten angewandt. Eine direkte Verknüpfung der beiden Gleichungen ist nicht möglich, weil man die Konzentrationsabhängigkeit des Parameters χ, der die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen berücksichtigt, und in beiden Theorien vorkommt, nicht kennt. Eine Serie von Daten kann deshalb nicht aus den aus der anderen Theorie erhaltenen vorausgesagt werden. Es wurde jedoch ein Gang in der Veränderung des Parameters von guten zu schlechten Lösungsmitteln gefunden. Die für die verschiedenen Lösungsmittel erhaltenen stetigen Änderungen der Viskosität mit der Quellung werden diskutiert, und die Einführung eines Parameters, der den Konzentrationseinfluß berücksichtigt, in die *Flory-Rehner*-Gleichung wird betrachtet.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Tkáč, A.* u. *V. Kellö* (Inst. f. phys. Chemie der Slowak. Techn. Hochsch., Bratislava, Tschechoslowakei). **Über Zusammenhänge zwischen dem Vernetzungsgrad und dem Abbau von Naturkautschuk. (J. Polymer Sci. **31**, 291–300, 1958.)

Als ein Maß für den relativen Umfang des oxydativen Abbaus und der Vernetzung, der beiden voneinander unabhängigen, parallel verlaufenden Sekundärreaktionen, können Oxydationsreaktionen, die man infrarotspektrometrisch verfolgt, dienen. Aus der Gleichung für die Oxydationsgeschwindigkeit, $v = (k/b)\,(1 - e^{-b\eta})\,(1 - \eta)$, die aus der Kinetik der Vorgänge hervorgeht, kann man entnehmen, daß der totale Vernetzungsgrad mit zunehmenden Werten des Verhältnisses b/k zunimmt. Diese Voraussage wurde für die thermische und photochemische Alterung von Kautschuk, und zwar bei An- und Abwesenheit von Schwefelzusätzen, von Vulkanisationsmischungen und von Kupfer als Oxydationskatalysator bestätigt. Bei erhöhten Temperaturen und Drucken (130°C, 3 Atm.) werden unter bestimmten Bedingungen langlebige Radikale gebildet, wodurch ein schnellerer oxydativer Abbau herbeigeführt wird. Das im Endzustand erreichbare Ausmaß der Oxydation, das eine Folge der Zahl der gebildeten aktiven Zentren ist, hängt von der Einwirkungsdauer der erhöhten Temperatur ab.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Railsback, H. E.* u. *J. Williams.* **Neue Entwicklungen auf dem Gebiete des synthetischen Kautschuks. Verschnitte mit Polyäthylen. (Gummi u. Asbest **11**, 20–23, 1958.)

Durch den Zusatz von Polyäthylen, insbesondere linearem Niederdruckpolyäthylen zu Kunstkautschuk, können die Zerreißfestigkeit und der Abrieb verbessert und die Gasdurchlässigkeit vermindert werden. Die Verschnitte sind besonders für solche Zwecke geeignet, wo stramme, helle Qualitäten verlangt werden. In Reifenmischungen ergeben sie ein sehr günstiges Hystereseverhalten, niedrigen Abrieb und geringere Erwärmung.

Das Einkneten von linearem Polyäthylen in Kautschuk verläuft bei 132°–149° störungsfrei.

A. Giller (Wiesbaden)

Anonym.* **Prüfung und Anwendung von Kunststoffen für äußerst hohe Temperaturen. (Kunststoffe **48**, 523–524, 1958; Modern Plastics **35**, 105–110, 218–220, und *L. J. Gruntfest* und *L. H. Shenker*, ebenda, 155–166, 235–236.)

Im Hinblick auf die hohen thermischen Beanspruchungen, denen die Brennkammerteile und die Außenhaut von Raketen ausgesetzt werden, wurden verschiedene Werkstoffe, vor allem armierte Kunststoffe wie Vulkanfiber, ungefüllte Phenol-Gießharze, Phenol-, Melamin- und Epoxydharze mit anorganischen oder organischen Füllstoffen bzw. Fasern, Polyester, Hartgummi u. a. auf ihre Beständigkeit bei Temperaturen bis zu über 14000°C geprüft.

Die Kunststoffe verhielten sich je nach Höhe und Art der Temperaturbeanspruchung unterschiedlich. In allen Fällen wurde die Oberfläche der Kunststoffe stark angegriffen, während die tiefer liegenden Schichten ihre ursprünglichen Materialeigenschaften beibehielten. Bei den als günstig beurteilten Materialien ist die Abgrenzung zwischen zersetztem und nicht angegriffenem Werkstoff scharf. Für die Brauchbarkeit sind maßgebend das Wärmeleitvermögen, der Wasserstoffgehalt der Bestandteile und die Bildung eines Kohlenstoffrückstandes bei der oberflächlichen Zersetzung. Keramische Werkstoffe und Metalle sind nicht geeignet.

Einige von amerikanischen Firmen hergestellte Werkstoffe und deren Beständigkeitseigenschaften werden kurz beschrieben. *A. Giller* (Wiesbaden)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Dobozy, O. K.* (Budapest, Ungarn). **Die Ursache der Verfilzung der Wolle. (Text. Res. J. **28**, 717 bis 719, 1958.)

Es wird auf die gegenseitige Umschlingung der Fasern als eine der wesentlichen Ursachen der Verfilzung hingewiesen. Bei Einlegen gekräuselter Wollfasern in (destilliertes) Wasser wird zunächst infolge der Quellungsvorgänge die verschiedene Länge der unterschiedlich orientierten Ortho- und Para-Cortexanteile teilweise ausgeglichen, so daß eine Einkräuselung eintritt. An diesen Vorgang schließt sich bei längerem Verweilen im destillierten Wasser das Auftreten neuer Krümmungen zufälliger Art (ohne Spiralen) an, die sich auch bei Anwendung stärkerer Quellungsmittel nicht verstärken. Dabei findet eine gegenseitige Umschlingung der Fasern statt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Klein, E., D. J. Stanonis, P. Harbrink u. R. J. Berni (New Orleans, La., USA). **Die Herstellung und die Eigenschaften partiell benzylierter Baumwolle.** (Text. Res. J. 28, 659–668, 1958.)

Für die Benzylierung erwies sich eine Mischung aus Wasser, Alkohol, NaOH und Benzylchlorid als besonders geeignet, z. B. eine solche mit 15% NaOH, 35% Äthanol und 5,15 g Benzylchlorid je 100 g Lösung (Reaktionstemperatur 95°C). Die Benzylierung erfolgte gleichmäßig durch die ganze Faser hindurch unter Erhaltung der mikrofibrillären Struktur. Während die Einfriertemperatur bei einer Substitution von 0,25–0,81 Hydroxylgruppen pro Grundmolekül zwischen 167° und 125°C lag, lag der Schmelzpunkt über 220°C. Durch die Benzylierung wird das elastische Arbeitsvermögen vergrößert und die bleibende Dehnung verringert. Die Produkte sind mit Dispersionsfarbstoffen anfärbbar, besonders beständig gegen Mikroorganismen und thermoplastisch. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

*Fisher, C. H. und F. S. Perkerson (SRR Lab., New Orleans, La., USA). **Chemische Veredlung von Baumwolle. Fortschritte und gegenwärtiger Stand.** (Text. Res. J. 28, 769–778, 1958.)

Es wird ein Überblick über die Geschichte der Veredlungsverfahren, ihre Verbreitung, die Zwecke, die Einsatzmöglichkeiten der Produkte und insbesondere die Kosten sowie eine umfangreiche Übersicht über die Literatur gegeben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Stout, H. P. (British Jute Trade Res. Ass., Dundee, England). **Die Faserabmessungen und einige Eigenschaften von Viskosegarnen.** (J. Text. Inst. Proc. 49, P 472–P 489, 1958.)

Es wird gezeigt, wie bei der Herstellung von Fasergarnen aus Fasern verschiedener Dicke und Länge die textilmechanischen und einige textiltechnisch wichtigen Eigenschaften von Dicke, Länge und Mengenverhältnis der Fasern sowie ihrer Verzwirnung abhängen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Bailey, A. V., E. Honold und E. L. Skau (Southern Regional Research Lab., New Orleans, La., USA). **Der topochemische Mechanismus der Herstellung und Verseifung partiell acetylierter Baumwolle.** (Text. Res. J. 28, 861–873, 1958.)

Sowohl die partielle Acetylierung von Baumwolle wie auch die mittels HCl durchgeführte Desacetylierung beginnt im amorphen Anteil der Baumwollzellulose. Die Verseifung der acetylierten Faser mittels Natronlauge vollzieht sich von außen nach innen fortschreitend gleichzeitig im amorphen und im kristallinen Anteil. Acetyliertes und nach Acetylierung partiell verseiftes Material gleichen Acetylierungsgrades besitzt im allgemeinen verschiedene Eigenschaften. Die verwendeten Untersuchungsmethoden waren: Röntgendiagramm, Infrarotspektrum, Dichtemessung, Bestimmung der Jod- bzw. der Wasseraufnahme.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Chakravarty, A. C. (Indian Central Jute Committee, Calcutta, Indien). **Änderung der Querschnittsfläche von Jute-Einzelfaser mit der relativen Luftfeuchtigkeit.** (Text. Res. J. 28, 878–880, 1958.)

Es wurde die Querschnittsfläche sowohl bei steigender wie bei abnehmender Luftfeuchtigkeit bestimmt und Hysteresis-Erscheinungen gefunden, wofür einige mögliche Erklärungen aufgeführt werden. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

*Farrow, B., W. J. Roff und S. C. Simmens. **Physikalische Veränderungen an Zellulose beim Eintauchen in wäßrige Lösungen von Formaldehyd und Glyoxal.** (J. Text. Inst. Trans. 49, T 516 bis T 517, 1958.)

Das Kraft-Dehnungs-Diagramm und die Doppelbrechung von Viskosekunstfasern, die in 25%ige Lösungen von Formaldehyd bzw. in 30%ige Lösungen von Glyzerin getaucht waren, wird untersucht. Es wird angenommen, daß die gefundenen Veränderungen sich durch eine Acetalbildung mit einem Molekül Zellulose im Fall des Formaldehyds bzw. durch eine doppelte Halbacetalbildung mit zwei Molekülen Zellulose im Fall des Glyoxals deuten lassen. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

*Harland, W. G. **Der Polymerisationsgrad und seine Verteilung in Zellulosekunstseiden. Teil VI. Die Beziehung zwischen spezifischer Viskosität und Polymerisationsgrad bei Zellulosenitrat.** (J. Text. Inst. Trans. 49, T 478–T 492, 1958.)

Die Konstanten K und α der Formel

$$\ln \eta_{rel} = K P^{\alpha},$$

wo η_{rel} die relative Viskosität und P den Durchschnittspolymerisationsgrad bedeutet, werden aus 18 fremden Veröffentlichungen und eigenen Messungen berechnet, und zwar unter Umrechnung auf den theoretischen Stickstoffgehalt, und miteinander verglichen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Schöller, C. (Anwendungstechn. Abt., BASF, Ludwigshafen/Rh.). **Druck- und waschbeständige Verformung der Wolle.** (Melliand Textilber. 39, 1259–1261, 1958.)

Durch Behandlung von Wollstoffen mit 2 bis 4%igen Thioglykolatlösungen und möglichst unmittelbar anschließendes Faltenlegen ist die Erzielung permanenter Bügelfalten möglich. Die Theorien über die diesem Verfahren zugrundeliegenden chemischen Vorgänge werden erörtert (Aufbrechen der Disulfidbindungen und anschließende Wiedervernetzung, Disulfidaustausch verschiedener Art). *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

*Staples, M. L. (Ontario Res. Found., Toronto, Canada). **Die Bestimmung des Gleichgewichtswassergehalts von Viskosekunstseide auf Grund von Bestimmungen der Dichte und der Quellung.** (Text. Res. J. 28, 950–955, 1958.)

Es werden die Sorptions- und Desorptionsisothermen in Luft verschiedener rel. Feuchtigkeit (0–98%), sowie die zugehörigen Werte der Längs- und Querquellung und des spezifischen Gewichts bzw. des Volumens bestimmt. Abgesehen von sehr niedrigen Feuchtigkeiten besteht eine lineare Beziehung zwischen Volumen und Längsquellung; aus dem Betrag der Längsquellung in Wasser läßt sich daher die Sättigung unter Wasser berechnen (56%). Dieser Wert liegt niedriger als der durch Zentrifugieren ermittelte, aber höher als der aus der Trocknungsgeschwindigkeit ermittelte.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*Zahn, H. (Aachen). **Entwicklungstendenzen der heutigen Wollforschung.** (Textil-Praxis 13, 1095 bis 1099, 1958.)

Die Papierchromatographie wurde von englischen Wollforschern entdeckt. Das *Linus Pauling*sche schraubenförmige Proteinmodell ist für die Deutung der α-β-Umwandlung des Keratins und

seines zugelastischen Verhaltens von großer Bedeutung. Ortho- und Parakortex können durch Anfärbung (*R. D. B. Fraser*, Melbourne) und ohne Anfärbung elektronenmikroskopisch unterschieden werden. Die Aminosäurenzusammensetzung von Merino- und Corriedale-Wollen ist praktisch gleich. Von *H. Zahn* wurden Cystin-Peptid-Ringe in der Wolle angenommen, eine Annahme, die durch die *Sanger*schen Insulinarbeiten eine starke Stütze erhalten hat. *R. W. Burleys* Arbeiten über den Disulfidaustausch dürften zum Verständnis mancher Umwandlungen bei der Wollveredlung beitragen (auch des Unlöslichwerdens in Harnstoff-Bisulfit). Die Tieftemperaturfärbung (unter Mitverwendung organischer Lösungsmittel) ist ein noch entwicklungsfähiges Gebiet, ebenso die chemische Modifizierung durch Acetylierung bzw. Behandlung mit Maleinsäureanhydrid; das gleiche gilt für die chemische Materialprüfung, Bestimmung der Alkalilöslichkeit, Mottenechtheit, Cysteinsäurenachweis usw.). Tryptophan ist für das Vergilben am Licht verantwortlich, auch kann es zum Oxydations- bzw. Bleichnachweis herangezogen werden. Die quantitative Zusammensetzung von Wolle-, Zellwolle- und Caseinfasermischungen läßt sich durch N-Bestimmung und Cystinbestimmung ermitteln.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Liddy, D. T.* und *J. G. Downes* (Wool Textile Research Laboratories, The Hermitage, Ryde, N.S.W., Australien). **Das Verhalten von Wollfasern in elektrischen Feldern. (J. Text. Inst. Trans. **49**, T 467–T 477, 1958.)

In einem elektrischen Gleichspannungsfeld von ca. 50 V/cm sucht sich die Faserachse in die Feldrichtung einzustellen (wenn ein Faserende an einer Elektrode befestigt ist); bei ca. 500 V/cm beginnt Vibration in der Längsrichtung (Frequenz ca. 20 Hz); oberhalb 1 KV/cm wird die Bewegung unregelmäßig; in diesem Fall kann bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit sowohl die Bewegung überhaupt aufhören wie auch die Amplitude bei unregelmäßiger Frequenz zunehmen oder eine knickende Bewegung auftreten. Oberhalb 8 kV/cm hört jede Bewegung auf; die Faser stellt sich genau in die Feldrichtung ein. Bei der Einstellung im elektrischen Feld können aber außer der reinen Strecklage auch gewisse Schlingenformen stabil sein, bei denen der Hauptteil der Faser eine gestreckte Form hat. Kann sich die Faser zwischen den beiden Elektroden frei bewegen, so läuft sie mit einer Geschwindigkeit von beispielsweise 50 cm/sec abwechselnd von einer Elektrode zur anderen, wobei die Ladungsumkehr (Frequenz beispielsweise 30 Hz) unter Umständen ohne mechanische Berührung eintreten kann; die Faser nimmt schließlich Knäuelform an. Ist das Feld inhomogen, so sucht die Faser das Gebiet höchster Feldstärke, mehrere Fasern verknäueln sich gegenseitig; schließlich kann auf diese Weise der ganze Zwischenraum zwischen den Elektroden ausgefüllt werden. In einem Wechselfeld von 50 Hz streckt und entspannt sich eine an einer Elektrode befestigte Faser mit einer Frequenz von 100 Hz. Hat eine Faser in einem solchen Feld völlige Bewegungsfreiheit, so läßt sich ihr Verhalten nicht vorhersagen. Der Einfluß von Luftdruck, Anwesenheit von Gasen, die Veränderungen an der Faseroberfläche und die Möglichkeit, Fasern zur Messung der Feldstärke zu benutzen, werden untersucht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Walter, R.* **Das Filzen der Wolle. (Melliand Textilber. **39**, 1240–1243, 1958.)

Außer der Schuppenstruktur sind auch die längselastischen und querelastischen Eigenschaften sowie die Faserreibung bzw. der Gleitwiderstandskoeffizient am Filzvermögen der Wolle beteiligt. Bei der Filzbildung ist starke Säureeinwirkung sowie alkalische Reaktion wegen Wollschädigung unerwünscht, dagegen sind niedrige Säurekonzentrationen günstig. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Alibert, J. H.* (Société Rhovyl, Tronville, Frankreich). **Die Ausnützung des Schrumpfvermögens verstreckter Vinylfasern in Fasermischungen. (J. Text. Inst. Proc. **49**, P 506–P 514, 1958.)

Rhovyl bzw. Fibravyl ergibt in geeigneter Mischung und Verarbeitung mit Naturfasern bzw. synthetischen Fasern für eine Reihe von Einsatzgebieten (z. B. Autopolsterbezüge, Badebekleidung) wegen ihrer Schrumpffähigkeit besonders geeignete Gewebe, Gewirke oder Interlockware (Intervyl, Rhovenyl). *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Feughelman, M., A. R. Haly* u. *T. W. Mitchell* (Ryde, N.S.W., Australien). **Die Natur der bleibenden Dehnung in Keratinfasern. (Text. Res. J. **28**, 655–659, 1958.)

Die thermische Fixierung von Keratinfasern beruht vorwiegend auf den (polaren) Bindungen, die im zweiten Stadium der Superkontraktion dieser Fasern in konzentrierten Lithiumbromidlösungen aufgehoben werden; diese Bindungen stehen mit den Tyrosinresten in Zusammenhang; ihre Betätigung entfällt, wenn der Tyrosinanteil jodiert oder nitriert wird. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Eckstein, B. H., E. H. Olson* u. *W. F. Ames* (Wilmington, Del., USA). **Verhalten bei Änderungen der äußeren Bedingungen und eine Zustandsgleichung von Nylon. (Text. Res. J. **28**, 701–707, 1958.)

Hält man die Länge eines Nylonfadens konstant, so ändert sich die Zugspannung mit dem reziproken Logarithmus der relativen Feuchtigkeit; bei konstanter Spannung ist dagegen der Logarithmus der Fadenlänge der relativen Feuchtigkeit proportional (bei nicht zu langer Einwirkungszeit). Die Spannung ändert sich linear mit der Temperatur. Es wird eine Zustandsgleichung von der Form

$$l = e^{C_2} e^{C_1 R} t^{C_3 R + C_4}$$

abgeleitet, wobei l die Fadenlänge, t die Spannung und R die relative Feuchtigkeit bedeutet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Senner, P.* **Über chemische Zusammensetzung und Wirksamkeit antistatischer Präparationsmittel auf Perlon. I. Teil. (Reyon 8, 666–670, 1958.)

Der vorliegende Teil der Veröffentlichung befaßt sich mit Wesen und Entstehen der elektrostatischen Aufladung im allgemeinen, wobei am Schluß auch kurz auf einige die Textilfasern betreffende Probleme eingegangen wird.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Swanson, J. M.* (Textile Fibers Dept. du Pont, Wilmington, Del., USA). **Neue Fortschritte im technischen Einsatz synthetischer Fasern. (Text. Res. J. **28**, 775–761, 1958.)

Besonders behandelt werden der Einsatz von Nylon für Reifencord (wobei die Ergebnisse neuer praktischer vergleichender Prüfungen an Reifen aus Viskosestreckseidecord und Nyloncord mitgeteilt werden), von Nylon für beschichtete Gewebe und von Dacron für Keilriemen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Standring, P. T.* u. *K. J. Westrop* (I.C.I., Fibres Div., Harrogate, Yorksh., England). **Die Eigenschaften und Anwendungen einiger Garne, die Terylene im Innern und Baumwolle an der Oberfläche enthalten. (J. Text. Inst. Proc. **49**, P 453 bis P 471, 1958.)

Es werden außer den textilmechanischen Eigenschaften eine Reihe von technischen Einsatzgebieten (z. B. Zelte, beschichtete Gewebe, Nähfaden) sowie die Patentliteratur besprochen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Sippel, A.* (Freiburg i. Br.). **Zu der Abhandlung „Die photochemische Schädigung der Polyester". (Text.-Rdsch. (St. Gallen) **13**, 590, 1958).

Der Verfasser weist auf ähnliche Beobachtungen hin, die er bei Polyamidfasern während des Abbaus gemacht hat; eine Änderung des m_0-Wertes macht einen Übergang in eine andere Modifikation wahrscheinlich. Es wird auf die Schwierigkeit hingewiesen neben den normalerweise leichter spaltbaren Bindungen noch weitere besonders leicht spaltbare nachzuweisen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Beckmann, W.* (Farbenfabriken Bayer A.G.). **Zur Kinetik des Färbens von Polyacrylnitrilfasern mit basischen Farbstoffen. (Melliand Textilber. **39**, 1121–1126, 1958.)

Der Einfluß von Temperatur, von Farbstoffkonzentration und eines Retarders auf die Färbegeschwindigkeit wird untersucht. Es werden einfache Gesetzmäßigkeiten für das Verhalten von Farbstoffmischungen gefunden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Kern, R.* (Sandoz AG, Basel, Schweiz). **Über den Einfluß von Verdickungsmitteln beim Klotzen ultradisperser Küpenfarbstoffe. (Textil-Praxis **13**, 589–596, 1958.)

Um die Wanderung von Pigmenten (z. B. solchen aus nicht reduziertem Küpenfarbstoff) beim Färben von Baumwolle im Kontinueverfahren zu unterdrücken, benutzt man vorteilhaft Verdikkungsmittel, besonders solche aus Alginat oder geeignete technische Präparate. Das Wandern der Pigmente tritt um so stärker auf, je geringer die Teilchengröße des Pigments ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Pieper, E.* **Übersicht über die Anwendungsgebiete der Hochveredlung mit Kunstharzen, sowie über spezielle Prüf- und Bewertungsmethoden. (Reyon **8**, 651–657, 1958.)

Es werden sowohl die verschiedenen Ausrüstungsverfahren (insbesondere für Fasern bzw. Textilien auf Basis Hydratzellulose bzw. Polyamide) sowie die Faservliesherstellung wie auch die chemischen, physikalisch-chemischen und textilmechanischen Prüfmethoden besprochen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Reichle, A.* u. *E. Dannecker.* **Kurzübersicht über die Chemie moderner Ausrüstungsverfahren. (Reyon **8**, 658–661, 1958.)

Es wird eine Übersicht über die für die Ausrüstung von Textilien verwendeten chemischen Verbindungen sowie ihre Wirkungsweise gegeben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Wagg, R. E.* u. *G. D. Fairchild* (London, England). **Mikroskopische Studien des Waschvorgangs. Die Entfernung von Schmutz aus verschiedenartigen Fasern. (J. Text. Inst. Trans. **49**, T 455 bis T 463, 1958.)

Folgende Faserarten wurden untersucht: Wolle, Flachs, Baumwolle, Naturseide, Nylon, Terylene, Viskosereyon, Zelluloseacetatfaser; u. a. folgende Reinigungsmittel: waschaktive Stoffe, Soda, Natriummetasilikat, ferner Carboxymethylzellulose; als Schmutz: verschiedene Alkohole wie Cetylalkohol, n-Decylalkohol, Ölsäure, Olivenöl, flüssiges und festes Paraffin und Tripalmitin. Für die Untersuchungen wurde das Mikroskop benutzt und insbesondere der Einfluß von p_H und Temperatur studiert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

*anonym. **Textil-Fachausdrücke und -Definitionen.** (J. Text. Inst. Proc. **49**, P 585–597, 1958.)

Eine Reihe vorwiegend textiltechnischer Fachausdrücke werden (in englischer Sprache) von dem Terms and Definitions Committee definiert bzw. Definitionen vorgeschlagen (teilweise Erläuterungen durch Illustrationen).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Felgentreff, H.* **Stärkeäther und ihre Anwendung in der Textilindustrie. (Textil-Praxis **13**, 1040 bis 1043, 1958).

Verätherte Amylose läßt sich ohne Kochen in Lösung bringen und leichter aus der Textilfaser entfernen. Es werden die Anwendungsmöglichkeiten von Präparaten aus verätherter Stärke für Schlichterei, Druckerei und Appretur besprochen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Springell, P. H.* (Wool Text. Res. Lab., Melbourne, Australien). **Das Schicksal der Thioglykolsäure in mit Salzen der Thioglykolsäure knitterfest ausgerüsteten Woll-Textilien. (Text. Res. J. **28**, 874–878, 1958.)

Man markiert das für die Ausrüstung verwendete Ammoniumsalz der Thioglykolsäure mit ^{35}S und bestimmt den durch verschiedene Behandlungsweisen entfernten Anteil des Salzes an Hand der Messung der Radioaktivität. Etwa zwei Drittel sind auswaschbar, ein Drittel dürfte in der Disulfidform vorliegen und schwer entfernbar sein, jedoch kann durch Behandlung mit Sulfiden, Sulfiten oder Alkalicyaniden auch dieser Anteil entfernt werden. Der weniger fest gebundene Anteil verdampft jedoch nicht, d. h. er übersteht eine Behandlung mit dem Dampfbügeleisen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Anonym.* **Emulgierfähiges Polyäthylen für Textilveredlung. (Kunststoffe **48**, 512, 1958.)

Es wird eine niedrigmolekulare Polyäthylentype beschrieben, die sich durch gute Emulgierfähigkeit auszeichnet. Sie hat eine Säurezahl von 14–17 und schmilzt im Bereich von 100–105°.

Einige Anwendungsmöglichkeiten und die Herstellung der Emulsion nach einer angegebenen Rezeptur werden mitgeteilt.

A. Giller (Wiesbaden)

10. Nahrungsmittel und Gärungserzeugnisse

Knoop, E., A. Wortmann* und *A.-M. Knoop* (Physik. Inst. d. Bundesforsch.-Anst. f. Milchwirtsch. und Anat. Inst. d. Univ. Kiel). **Die Hüllen der Milchfettkügelchen im elektronenmikroskopischen Bild. (Naturwiss. **45**, 418, 1958.)

Besser als in Untersuchungen von *E. Hannsson* (1949) und *R. K. Morton* (1954) ist hier die Darstellung der Hülle der 5 μ im Durchmesser erreichenden Fettkügelchen als kleine Häutchen geglückt. Durch Schüttelwirkung bei der Vorbehandlung in der Molkerei nimmt die Dicke der Hülle ab.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Kiss, I.* (Inst. of Botany and Biol., Bolyai, Hungarian Univ., Cluj, Rumänien). **Invertaseaktivität in Gemischen aus Tonmineralen und Boden. (Nature **182**, 203–204, 1958.)

In einer früheren Arbeit (Z. Pflanz., Düng., Bodenk., z. Zt. im Druck) konnte der Autor zeigen, daß die ursprüngliche natürliche Invertaseaktivität des Bodens gleich der von Phosphatase in Gemischen aus Tonmineralen und Boden keine Inaktivierung erfährt. In solchen Gemischen war sogar eine verstärkte Invertaseproduktion zu beobachten, die durch das spezifische Enzymsubstrat (Saccharose) ausgelöst wurde. Durch Verwendung von neutralem Boden und Hefeinvertase wurde nunmehr das Problem untersucht, ob der ursprünglich natürliche Invertasegehalt des Bodens gegen die inhibierende Wirkung der Tonminerale geschützt ist und dieser Schutzeffekt des Bodens dann eine allgemeine Eigenschaft ist, und ebenfalls für eine zugesetzte Invertasesuspension gilt. Es zeigt sich nun, daß die Gemische aus Tonmineralen und Boden, ebenso wie der Boden nur einen minimalen Inhibierungseffekt auf Hefeinvertase ausüben. Die Abschwächung der Aktivität der Hefeinvertase durch die Tonminerale läßt sich durch weiteren Zusatz von Boden verhindern. Man ersieht daraus, daß die Daten über Enzyminhibierung durch Tonminerale sich nicht direkt auf die Prozesse im Boden übertragen lassen, weil dieser einen Schutzeffekt ausübt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Wolf, F.* und *H. Ritzmann* (Inst. für Techn. Chemie der Univ. Halle und wissenschaftl. Lab. der Farbenfabrik Wolfen, Wolfen, Kr. Bitterfeld). **Der Einfluß der Gasatmosphäre auf die Lage des Sinterintervalls dicalciumsilikathaltiger Klinker im System $CaO/SiO_2/Al_2O_3$. (Chemie-Ingenieur-Technik **30**, 516–520, 1958.)

Unter Verwendung von schwach Fe_2O_3-haltigen Rohstoffen: Rübeländer Kalk, Lauta-Tonerde nach dem Bayer-Prozeß und gefällter Kieselsäure (Silipur) wurden technische (Klinker 1), aus chemisch reinem $CaCO_3$, Al_2O_3 und SiO_2 eisenfreie Klinkermischungen (Klinker 2) hergestellt und die Einwirkung von getrockneter und feuchter Luft, trockenem N_2, CO_2, CO und SO_2 auf die Sintertemperatur in einem Elektro- und einem Gasmuffelofen untersucht. Es ergab sich bei CO-haltigen Gasen ein Sintergebiet von 1360°–1390°C, während alle anderen Gase ein schmäleres und tieferes Sintergebiet (1340°–1350°C) bewirkten. Offenbar ist der Fe_2O_3-Gehalt der Klinkermischung 1 ohne Einfluß; denn auch mit Klinker 2 werden die gleichen Sinterintarvalle erhalten. Zur Erklärung dieser Verschiebung wird angenommen, daß es im Bereich von 900°–1200° zu einer festen Lösung von Kohlenstoff in den sich bildenden Klinkermineralien (Dicalciumsilikat, Ca-Aluminat) kommt, was vermutlich durch die bei der Kalkentsäuerung eintretende Vergrößerung der Porosität gefördert wird, obgleich nach der Lage des *Boudouard*schen Gleichgewichtes ein Auftreten von C oberhalb 1000° nicht, oberhalb 1250° wegen des O_2-Gehaltes der Ofenatmosphäre gar nicht zu erwarten ist. Als technische Folgerung ergibt sich, daß ein CO-Gehalt in der Ofenatmosphäre notwendig ist, um ein hinreichend breites Sinterintervall zu erreichen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Rosenberger, H.* (Dresden). **Verflüssigungsverhalten und chemisch-physikalisches Verhalten einiger Tone. (Silikattechnik **9**, 303–309, 1958.)

An 12 Tonen der Feuerfestindustrie wird die bekannte Tatsache erneut gezeigt, daß selbst geringe Mengen zweiwertiger Kationen die Verflüssigung stören, die einwertigen dagegen fördern. Alle Tone mit höheren Gehalten an organischen Stoffen lassen sich auch bei Gegenwart von zweiwertigen Kationen verflüssigen. Der Wasserbedarf der Schlicker ist von der Oberflächenentwicklung und dem Kornaufbau der Tone abhängig.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Wessel, H.* (VEB Jenaer Glaswerk Schott und Gen., Jena). **Silikonfilme auf Glasoberflächen (2. Teil). (Silikattechnik **9**, 201–208, 1958.)

An einem Borosilikatglas werden durch Gewichtsbestimmungen und Randwinkelmessungen die Schichtdicken der Silikonfilme berechnet. Bei jeder Schichtdickenmessung ist stets der gewichtsmäßige Ersatz der Wasserhaut durch den Silikonfilm („Wasserhautäquivalent") zu berücksichtigen. Infolge dieser Unterlassung entsprechen die bisher angenommenen Schichtdicken nicht den wirklichen Verhältnissen. Bei Verwendung einer 0,001%igen Emulsion wurden von 300 möglichen Molekülschichten nur 15 Schichten (5%) festgehalten. Mit Toluollösungen erhält man geringere Schichtdicken als mit wäßrigen Emulsionen. – Selbst eine doppelte Beschichtung kann auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen die Abgabe von Alkali aus dem Glas an doppelt destilliertes Wasser nicht verhindern, sondern nur vermindern. Dasselbe gilt für die Diffusion von H_2S durch Silikonschichten auf Bleigläsern, ermittelt durch die Oberflächenbildung von PbS. – Die Erhöhung der Bruchfestigkeit silikonisierter Medizinflaschen wird bestätigt. Aber nur, wenn durch die Probenahme eine gewisse Gleichmäßigkeit der Eigenschaften der Flaschen (Wandstärke, Bodenbeschaffenheit, Spannungszustand) erreicht ist, liegen die Meßpunkte bei einer Flaschenserie im Wahrscheinlichkeitsnetz auf einer Geraden. – Die Reinigung von Glasoberflächen führt zu einer erhöhten Benetzung durch Wasser. Temperversuche ergaben, daß die Randwinkelwerte mit steigender Temperatur steigen und zwischen 200° und 300° ein Maximum erreichen. Oberhalb 300° beginnt sowohl bei den von Reinigungsmitteln zurückbleibenden Restfilmen als auch bei den Silikonfilmen ein allmählicher Abbau der organischen Gruppen, die erst bei etwa 500° zerstört werden. – Mittels einer *Langmuir*-Waage werden die Reibungskoeffizienten von unbeschichteten Glasober-

flächen verschiedener Vorbehandlung untersucht. Fast unabhängig von der Vorbehandlung bleibt der Reibungskoeffizient bis 200° konstant, wonach ein rascher Anstieg erfolgt. Bei mit Emulsion beschickten Oberflächen tritt der Anstieg erst oberhalb 300° auf. Elektronenoptische Untersuchungen deuten an, daß die Aufrauhung der Oberfläche beim Tempern durch feinste Kristallausscheidungen im Glas bedingt sind. – Zur Frage der Vernetzung aufgedampfter Silikonschichten mit der Glasoberfläche wird die Wischfestigkeit der Schichten geprüft, doch führten die zahlreichen Versuche der Anreicherung von OH-Gruppen in der Glasoberfläche, die die Wischfestigkeit theoretisch erhöhen sollte, zu keinem eindeutigen Ergebnis.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Skatulla, W., W. Vogel* und *H. Wessel* (VEB Jenaer Glaswerk Schott und Gen., Jena). **Über Phasentrennungen und Borsäureanomalie in einfachen Natriumborat- und technischen Alkaliborsilikatgläsern. (Silikattechnik **9**, 51–62, 1958.)

Elektronenoptische Untersuchungen an Gläsern des Systems Na_2O/B_2O_3, $Na_2O/B_2O_3/SiO_2$ und an komplizierteren technischen Gläsern ergaben, daß in allen untersuchten klaren Gläsern tröpfchenförmige Entmischungsbezirke unterschiedlicher Größe vorhanden sind. Die Ausscheidungen stellen eine Na-reiche Boratphase dar, bei der sich die Borionen entsprechend der Borsäureanomalie vorwiegend in Viererkoordination befinden. Daneben liegt die normale B_2O_3-Phase mit B-Ionen in Dreierkoordination vor, in SiO_2-haltigen Gläsern außerdem eine dritte, SiO_2-reiche Phase, die allerdings im klaren Glas bereits vorgebildet sein muß. Bei den hochkieselsäurehaltigen Gläsern vom Pyrex-Typus bewirkt das Al einen Ausgleich zweier entgegengesetzter Wirkungen im ternären System Alkali/B_2O_3/SiO_2: minimalste Ausdehnung und Wasserbeständigkeit, doch ist auch bei den Pyrexgläsern die Neigung zur Phasentrennung vorhanden. Während bei den Pyrexgläsern der geschickt erstrebte Ausgleich erreicht wird, erstrebt man bei den Gläsern vom *Vycor*-Typ gerade das Gegenteil, die maximale Entmischung. Die Ergebnisse stehen im Widerspruch zu der Theorie von *Zachariasen-Warren*, stützen aber die Vorstellungen über die Glasstruktur von *Hartleif* und *Dietzel*. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Slatanoff, W.* und *N. Djabaroff* (Sofia, Bulgarien). **Schaumcarbonat. (Silikattechnik **9**, 162–164, 1958.)

Schaumcarbonat ist ein hauptsächlich aus $CaCO_3$ bestehendes leichtes Baumaterial mit Zellenstruktur. Als Rohstoff dient gelöschter Kalk, der nach mehreren Verfahren technisch mit CO_2 carbonatisiert wird. Herstellungsverfahren und Eigenschaften des Schaumcarbonates werden beschrieben. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Kraus, A.* (Mühldorf, Obb.). **Über die neueste Entwicklung der Nitrozelluloselacke. (Farbe u. Lack **64**, 595–600, 1958.)

Übersichtsreferat über neue Weichmacher, Kunstharze, Lösungsmittel und andere Aufbaustoffe, wie auch neue Erkenntnisse über die Vorgänge bei der Filmbildung, die die Herstellung neuzeitlicher Nitrozelluloselacke für die verschiedensten Verwendungszwecke und Einsatzgebiete ermöglichen. Näher behandelt werden Metall-, Holz-, Papier-, sonstige Spezial- und Öltauchlacke.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Weigel, K.* u. *H. Gehring* **Die Oberflächenspannung als Hilfsmittel zur Entwicklung eines verarbeitungsreifen unges. Gieß-Polyesters. (Farbe u. Lack **64**, 601–603, 1958.)

An 50 verschiedenen Materialien, bzw. Systemen, wurden zahlreiche Oberflächenspannungsmessungen durchgeführt und die Ergebnisse durch Kontrollen an der Gießmaschine überprüft. Dies geschah mit dem Zweck, durch Messung der Oberflächenspannung eine Methode auszuarbeiten, die es im Labor ermöglicht, Rohstoffmuster und andere Stoffe auf die Verwendung von unges. Gieß-Polyestern zu prüfen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Widmer, G.* (Wiss. Lab der Kunststoffabtl. der CIBA A.G., Basel, Schweiz). **Beitrag zur Entwicklung von lufttrocknenden und zugleich polymerisierbaren Melaminharzen. (Farbe u. Lack **64**, 587 bis 594, 1958.)

Aufbau und Struktur eines aus Allyl-Melamin-Äther entwickelten Lackrohstoffes werden behandelt. Die daraus hergestellten Lacküberzüge trocknen an der Oberfläche durch Aufnahme von Luftsauerstoff und gleichzeitig härten sie bei Raumtemperatur in der Tiefe durch eine mittels Peroxyde bewirkten Polymerisation. Die transparenten und pigmentierten Überzüge sind hochglänzend, hart, kratzfest, licht- und alterungsbeständig und besitzen eine vorzügliche Resistenz gegen Lösungsmittel, alkoholische Getränke und verdünnte Säuren. Es wird aber festgestellt, daß sich trotz dieses Fortschrittes auf dem Gebiete der Polymerisationslacke heute mit styrolhaltigen Polymerisationssystemen die lösungsmittelfreie Lackierung immer noch nicht vollständig verwirklichen läßt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Weil, J. K., A. J. Stirton, E. W. Maurer, W. C. Ault* und *W. E. Palm* (Eastern Regional Res. Lab., Philadelphia, Pa., USA). **Reinigungsmittel in Stückform aus α-sulfonierten Talgfettsäuren. (J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 461–465, 1958.)

Brauchbare Versuchsmuster wurden aus den Mononatrium- oder -ammoniumsalzen α-sulfonierter Talgfettsäuren [RCH(SO_3M)COOH] durch teilweises Neutralisieren der Carboxylgruppe mit Ammoniak oder Aminen erhalten. Die Eigenschaften der Stücke können durch die Art des Amins, den Grad der Neutralisation und den Wassergehalt weitgehend beeinflußt werden.
H. Lange (Düsseldorf)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring-Köln
Geschäftsstelle: Köln-Brück, Wiehler Str. 7, Tel. 873533
Zahlungen erbeten an: Kolloid-Gesellschaft e. V., Köln-Brück, Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473

Neue Folge Nr. 29 — Februar 1959

Allen Mitgliedern

wünscht der Vorstand der Kolloid-Gesellschaft für das Jahr 1959
Gesundheit, Glück und Erfolg
in der beruflichen Arbeit!

In diesem Jahre wird die Gesellschaft wieder eine **wissenschaftliche Hauptversammlung** abhalten. Dies wird die 19. Tagung seit ihrem Bestehen sein. Als Tagungsort ist wiederum Bad Oeynhausen vorgesehen, da die Erfahrungen der zurückliegenden beiden Hauptversammlungen gezeigt haben, daß die Kuranlagen in Oeynhausen für den Rahmen unserer Tagungen gut geeignet sind.

Der Termin ist aller Voraussicht nach der **22./23. Oktober** um ein Überschneiden mit Arbeitstagungen anderer Gesellschaften, für die unsere Mitglieder gleichfalls Interesse haben könnten, zu vermeiden. Wir bitten deshalb, schon jetzt diesen Tagungstermin vorzumerken. Im nächsten Mitteilungsblatt wird Genaueres bekanntgegeben.

Wir möchten unsere Mitglieder darauf aufmerksam machen, daß die **Mitgliedsbeiträge** für 1959 fällig sind. Wir bitten daher, den Beitrag in Höhe von DM 10,— für Einzelpersonen auf unser Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473 einzahlen zu wollen, sofern dies noch nicht geschehen ist. Wir wären dankbar, wenn Firmenmitglieder den gleichen freiwillig übernommenen höheren Beitrag entrichten würden wie im zurückliegenden Jahr.

Wissenschaftliche Arbeitstagung
in Bad Oeynhausen
voraussichtlich am 22./23. Oktober 1959

Vorträge (auch von Nicht-Mitgliedern der Gesellschaft) können schon jetzt beim Vorsitzenden
(Prof. Dr. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7)
angemeldet werden.

Gestorben

W. Pauli, Prof. Dr., Ordinarius für Theoret. Physik an der E. T. H. Zürich, Dr. h. c. der Universität Hamburg, Schüler von Niels Bohr, der 1945 für die Entdeckung des nach ihm benannten Pauli-Prinzips den Nobelpreis für Physik erhielt, Inhaber verschiedener wissenschaftlicher Auszeichnungen, so der Franklin-Medaille und der Max-Planck-Medaille, welche er 1958 vom Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften in Anbetracht seiner großen Verdienste um die Entwicklung der Quantentheorie erhielt, am 15. Dez. 1958 im Alter von 58 Jahren.

O. Eckart, Dr.-Ing., Prokurist der Südchemie AG. und Leiter des Werkes Heufeld sowie des Zentrallaboratoriums, besonders bekannt durch zahlreiche Veröffentlichungen über Bleicherde, so u. a. in Ullmanns Encyklopädie der technisch. Chemie, am 15. Dez. 1958 im Alter von 61 Jahren.

Niels Bjerrum, Prof. Dr. phil., Dr. h. c., Kopenhagen, bekannt durch seine großen Verdienste um die Theorie der starken Elektrolyte und seine Arbeiten über die Theorie der Säure-Basen-Titration sowie seine Untersuchungen auf dem Gebiet der Komplexchemie, Mitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft seit 1915, Ehrenmitglied der Bunsen-Gesellschaft sowie zahlreicher anderer wissenschaftlicher Gesellschaften und Akademien, am 30. 9. 1958 im Alter von 79 Jahren.

F. Kainer, Dr. techn. Dipl.-Ing., Patentanwalt und beratender Chemiker, Heidelberg, bekannt durch Arbeiten auf dem Gebiet der Adsorptionstechnik und Publikationen auf dem Gebiet der Kunststoffe, am 22. Nov. 1958 im Alter von 63 Jahren.

Im 63. Lebensjahr verstarb am 29. Nov. 1958 der Leiter der Pharmazeutischen Forschung der Farbenfabriken Bayer AG., Direktor Prof. Dr.-Ing. Dr. med. h. c. Dr. rer. nat. h. c. *Fritz Mietzsch*. Die pharmazeutische Wissenschaft und die Medizin beklagen den Verlust eines Mannes, dessen Namen mit den Fortschritten der modernen Chemotherapie auf das engste verbunden ist. Für die grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiete der Malariaheilmittel erhielt *Mietszch* im Jahre 1934 die Emil-Fischer-Denkmünze des Vereins Deutscher Chemiker, und 1945 wurde er von der Medizinischen Fakultät der Universität Münster i. W. durch Verleihung der Würde eines Dr. med. h. c. als Anerkennung und als Dank für die unermüdliche und vom wissenschaftlichen Geiste durchdrungene Arbeit um den chemischen Aufbau der Sulfonamidverbindungen ausgezeichnet.

Termine

21.–24. April

Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung
Stärke-Tag. Ort: Detmold

30. April–2. Mai

Verein der Textilchemiker und Coloristen
Hauptversammlung. Ort: Baden-Baden

7.–10. Mai

Deutsche Bunsen-Gesellschaft
Hauptjahresversammlung. Thema: „Festkörpereigenschaften, ihre Anwendung in Wissenschaft und Technik". Ort: Darmstadt

24.–27. Juni

Chemie-Dozenten-Tagung
Ort: Halle/S.

29. Juni–3. Juli

IX. Nobelpreisträgertagung
Ort: Lindau

20.–25. August

IUPAC Kommission für chemische Thermodynamik
gemeinschaftlich mit der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie
Symposium über Thermodynamik
Ort: Wattens (bei Innsbruck)

30. August–6. September

Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie. XVII. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie
Ort: München

2.–4. September

The Faraday Soc. General Discussion
„Crystal imperfections and the chemical reactivity of solids"
Ort: Kingston, Ontario/Kanada

6.–12. September

Verein für Gerberei-Chemie und -Technik
6. Kongreß der Internat. Union für Lederchemiker-Verbände und Jahreshauptversammlung
Ort: München

Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7

Neuerscheinungen:

Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen

Von Dr. **B. Honigmann**

Wissenschaftlicher Oberassistent am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Berlin-Dahlem

(Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 4)

XII, 161 Seiten mit 79 Abb. in 198 Einzeldarstellungen und 12 Tabellen. 1958 Kart. DM 26,—

Aus dem Inhalt: Einführung – Kristallzüchtung – Experimentell beobachtete Wachstumsformen – Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Tracht der Gleichgewichtsform und Möglichkeiten zur experimentellen Bestimmung der Gleichgewichtsform selbst – Experimentelle Methoden zum Studium des Wachstums einzelner Kristallflächen – Theorie – Schlußbemerkung – Literatur – Namen- und Sachverzeichnis – Verzeichnis der Verbindungen.

Questa monografia – la quarta della collana scientifica „Fortschritte der physikalischen Chemie", edita a cura del Prof. W. Jost di Gottinga, offre al lettore un quadro generale dei metodi sperimentali per studiare la relazione fra forme di equilibrio e forme di accrescimento dei cristalli. Questi metodi permettono di spiegare alcuni problemi che riguardano l'accresciemnto dei cristalli, che in questi ultimi tempi hanno destato vivo interesse.

La Chimica e l'Industria

Chemische Reaktionen in Stoßwellen

Von Prof. Dr. **E. F. Greene** und Dr. **J. P. Toennies**

Metcalf Research Institute, Brown University, Providence, R. I.

Übersetzt von Dr. **H.-G. Wagner**-Göttingen

(Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 3)

XII, 202 Seiten mit 85 Abb. in 102 Einzeldarstellungen und 15 Tabellen. 1959. Kart. DM 25,—

Aus dem Inhalt: Vergleich der Stoßwellenmethode mit anderen Verfahren zur Untersuchung von schnellen chemischen Reaktionen und Erscheinungen bei hohen Temperaturen – Die hydrodynamische Theorie der Stoßwellenausbreitung in einem idealen Gas mit konstanter spezifischer Wärme – Berechnung von Stoßwellendaten – Theorie der Stoßfront – Die Erzeugung von Stoßwellen im Stoßrohr – Messung von Stoßwellendaten – Untersuchung chemischer Probleme mit Stoßwellen – Tabellen – Literatur

---

Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe

Von Dr. **H. Röck**-Trostberg/Obb.

(Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 2)

VIII, 169 Seiten mit 114 Abb. in 141 Einzeldarstellungen und 33 Tabellen. 1957. Kart. DM 24,—

Aus dem Inhalt: Allgemeines über Trennverfahren zur Substanzreinigung – Zonenschmelzverfahren zur Reinigung organischer Substanzen – Verdrängungs-Adsorptions-Chromatographie (flüssig) – Gaschromatographie – Thermodiffusion in flüssiger Phase – Namen- und Sachverzeichnis

Besonders kann dieses Buch als Arbeitsanleitung für Physikochemiker, Physiker, Ingenieure und Meßgerätehersteller empfohlen werden, die für Eichzwecke, Gleichgewichtsmessungen, als Vergleichsstandard, zur Bestimmung physikalischer Konstanten und zur Ableitung oder Kontrolle von physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten sehr reine Substanzen benötigen und nach bequemen, relativ wartungsfreien Trennverfahren suchen.

Glas-Instrumenten-Technik

Diffusion

Methoden zu Messung und Auswertung

Von Prof. Dr. **W. Jost**

Direktor des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

(Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 1)

X, 177 Seiten mit 57 Abb. in 64 Einzeldarstellungen und 19 Tabellen. 1957. Kart. DM 25,—

Aus dem Inhalt: Die allgemeinen Gesetze der Diffusion – Diffusion in festen Stoffen (Ionenkristalle, Metalle, nicht-polare Kristalle, Festkörper) – Diffusion in Gasen – Diffusion in Flüssigkeiten – Thermodiffusion – Namen- und Sachverzeichnis

Cet ouvrage possède de nombreuses qualités: il donne de façon détaillée les bases physiques et mathématiques de l'étude du phénomène de diffusion et succinctement l'état actuel de l'étude de la diffusion et de sa mesure dans différents domaines. Un autre avantage de cet ouvrage se trouve dans sa présentation parfaite et dans une bibliographie judicieusement choisie et récente.

Journal de Chimie Physique

Zelden treft men zulk een rijke inhoud aan in zo weinig bladzijden, terwijl het anderzijds toch volstrekt geen opsomming is geworden van litteratuurgegevens.

Chemisch Weekblad

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

1 May 1954

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-West, Schloßstr. 61.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany